



TITLE:

パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応の研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

中村, 征四郎

CITATION:

中村, 征四郎. パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応の研究. 京都大学, 1973, 工学博士

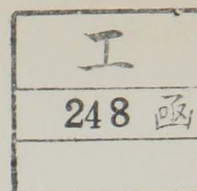
ISSUE DATE:

1973-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r2266>

RIGHT:



パラジウム触媒によるオレフィンの
気相接触オキシアセトキシ化反応の研究

中 村 征 四 郎

パラジウム触媒によるオレフィンの
気相接触オキシアセトキシ化反応の研究

中村征四郎

パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応の研究

目次

第1章 緒論

1.1	エチレン法による酢酸ビニル製造における 液相法と気相法との比較	1
1.2	本研究の概要	5

第2章 触媒

2.1	緒言	7
2.2	実験	9
2.3	結果 本研究に用いた触媒の構造と性能	12
2.4	総括	12

第3章 パラジウム触媒によるオレフィンのオキシアセトキシ化 反応生成物の種類ならびにその生成物分布

3.1	緒言	18
3.2	実験	22
3.3	結果	
3.3.1	エチレンのオキシアセトキシ化反応生成物	23
3.3.2	プロピレンのオキシアセトキシ化反応生成物	27
3.3.3	ノルマルブテンのオキシアセトキシ化反応生成物	
3.3.3.1	ノルマルブテン-1の反応生成物	28
3.3.3.2	ノルマルブテン-2の反応生成物	30
3.3.3.3	モノアセトキシブタジエンの生成経路	31
3.3.4	イソブテンのオキシアセトキシ化反応生成物	33
3.4	総括	

第4章 ^{パラジウム触媒による}オレフィンのオキシアセトキシ化反応における 定常活性状態の反応条件の検討

4.1	緒言	35
4.2	実験	35
4.3	結果	
4.3.1	エチレンのオキシアセトキシ化反応における 定常活性状態の反応条件の検討	35

4.3.1.1	酢酸分圧と触媒の安定性	35
4.3.1.2	酸素分圧と触媒の安定性	39
4.3.1.3	酢酸カリウム添加量と触媒の安定性	40
4.3.2	プロピレンならびにブテンのオキシアセトキシ化反応 における定常活性状態の反応条件の検討	
4.3.2.1	オレフィン分圧と触媒の安定性	41
4.3.2.2	水添加の影響	45
4.4	総括	47
第5章	パラジウム触媒による オレフィンのオキシアセトキシ化反応に関する 気固流通接触反応の速度論的検討	
5.1	緒言	48
5.2	実験	50
5.3	結果	
5.3.1	エチレンのオキシアセトキシ化反応に関する速度論的検討	
5.3.1.1	アルカリ金属酢酸塩添加の影響	50
5.3.1.2	エチレンおよび酢酸の反応次数	52
5.3.1.3	総括反応速度式	54
5.3.2	プロピレンのオキシアセトキシ化反応に関する 速度論的検討	54
5.3.3	エチレンとプロピレンとの共オキシアセトキシ化反応	54
5.4	総括	54
第6章	パラジウム触媒上への酢酸およびオレフィンの 吸着ならびに反応挙動	
6.1	緒論	57
6.2	酢酸カリウム未添加パラジウム上への 酢酸の吸着ならびに反応挙動	
6.2.1	緒言	57
6.2.2	実験	59
6.2.3	結果	
6.2.3.1	酸素不存在下での酢酸の吸着	62
6.2.3.2	酸素共存下での酢酸の吸着 1) 酸素の吸着 2) 酢酸の吸着	62 65
6.2.3.3	酢酸とパラジウムの反応	70
6.2.4	総括	72

6.3 酢酸カリウム添加パラジウム上への 酢酸の吸着ならびに反応挙動

6.3.1	緒言	73
6.3.2	実験	73
6.3.3	結果	
6.3.3.1	酢酸カリウム上への酢酸の吸着	74
6.3.3.2	パラジウム-酢酸カリウム上での酢酸の燃焼	78
6.3.4	総括	82

6.4 パラジウム触媒によるエチレンの吸着ならびに不均化反応における 酢酸カリウムの添加ならびに酢酸共存の影響

6.4.1	緒言	83
6.4.2	実験	84
6.4.3	結果	84
6.4.4	総括	85

第7章 パラジウム触媒によるオレフィンの 気相接触オキシアセトキシ化の反応機構

7.1	緒言	88
7.2	オレフィンのオキシアセトキシ化反応における パラジウム触媒上の吸着酸素の役割	88
7.3	パラジウム触媒におけるオレフィンの吸着ならびに反応挙動と アセトキシ化反応の関連性	90
7.4	パラジウム触媒における酢酸の吸着ならびに反応挙動と アセトキシ化反応の関連性	92
7.5	パラジウム触媒上に添加された アルカリ金属酢酸塩の助触媒作用	94
7.6	本接触反応に含まれる表面素反応 ならびに律速段階の総括的検討 — パラジウム触媒によるオレフィンのオキシアセトキシ化の 総括的反応機構 —	95
7.7	本接触反応の触媒の安定性に関する考察	97

第8章 総括

引用文献	103
------	-----

謝辞	109
----	-----

第1章 緒 論

パラジウム触媒によるオレフィンの気相オキシアセトキシ化反応は、接触的かつ選択的に進行する点で、学問的に興味があるばかりでなく、工業的にも重要な反応の一つである。本反応が見出されたのは比較的最近であるが(21, 22)、合成プロセスとしての工業的意味から、近年多数の技術、学術研究がおこなわれ、エチレンから酢酸ビニル(VAc)については、既に工業的に実施されている。

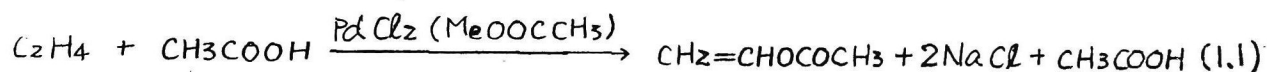
VAcは、わが国で実用化された合成繊維であるビニロンの原料として大量に消費されているほか、チューインガムベース、ビニル塗料、接着剤、糊料などの原料として広く用いられる化合物である。

VAcの合成方法としては、アセチレンを原料とする方法があるが、近年、アセチレンをエチレンに原料転換する方法が開発され、現在、コスト的に有利なエチレン法に次第に変わってきている。エチレンからVAcの合成方法はMoiseevにより発見され、既につぎの2つの方法が工業化されている。

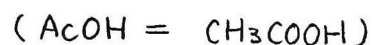
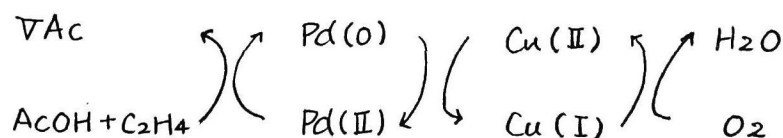
1. 均一系液相法(パラジウム塩)
2. 不均一系気相法(金属パラジウム)

1.1 エチレン法によるVAc製造における 液相法と気相法との比較

パラジウム塩を触媒とする液相法は、



なる式で表わされる。この反応は化学量論的な反応であり、反応により還元されたパラジウムを再酸化するために、銅塩、鉄塩および酸素などが系中に加えられる。これはHoechst-Wacker法におけるアセトアルデヒド合成の場合と同様である(86)。再酸化剤を銅塩とした場合、反応は次のような3つの素反応から成立っている。



パウジウムは高価なため、反応の律速段階を(1-1)式のところにおくように redox 系の濃度を高くし、パウジウムの再酸化を容易にしている。液相法の多くの特許は、パウジウム塩の種類、redox 系の種類、溶媒添加らによる反応速度の増大と、VAc の選択率の向上に示ばられている。反応機構に関しては、田村らの詳しい報告がある(66)。パウジウム塩による液相法は、I.C.I.社および Celanese 社 (U.S.A.) により最初に工業化された(71)。日本では昭和 43 年春より、徳山石油化学において企業化された。しかしながら、この方法では酢酸中に塩素イオンが含まれるために、装置の腐食性が大きく、I.C.I. 社、徳山石油化学両者ともに操業を停止し、さらに Celanese 社も、液相法で操業を開始したにもかかわらず、最近、気相法を採用しにといわれている。

液相法がパウジウム塩による redox の反応であるのに対し、気相法では、触媒として金属パウジウムを用いた不均一系で、反応は接触的に進行する。この方法は Bayer 社と National Distiller 社により相前後して発表され(21~23)、基本的には、金属パウジウム-アルカリ金属酢酸塩系の触媒が用いられている。パウジウム塩による液相法と、金属パウジウムによる気相法を比較すると表 1-1 のようになる。

気相法のもっとも大きな利点の 1 つは、VAc が選択的に生成し、アセトアルデヒドの副生がほとんどないことである。さらに液相法にみられるように、塩素イオンによる反応装置の腐蝕がない。しかしながら、この反応は、反応熱が燃焼反応をも考慮すると 60 kcal/mol と大きく、工業化をするには熱除去を充分におこなうことが必然的に要求される。また、高価なパウジウムを液相法の 10~20 倍/(VAc の生産量) 使用するの、活性が高く、寿命の長い触媒を用いる必要がある。これまでに発表された特許では、触媒の固有活性は必ずしも充分でなく、事実 Bayer-Hoechst 社のパイロットプラントの報告にみられるように(34)、高酢酸分圧、高温で反応をおこなっているのが現状である。

したがって、温和な条件下で高活性かつ長寿命の触媒の開発が気相法における最大の課題である。著者らは、1965 年より実用触媒の開発に着手し、塩基性硫酸アルミニウムゾルからの球状アルミナゲル(89)を焼成したものを担体として用いることにより、高活性かつ安定な触媒が得られることを見出し(1)、1968 年に、世界で最初に本法を工業化した。VAc 製造のフローシートを図 1-1 に示す。

4.

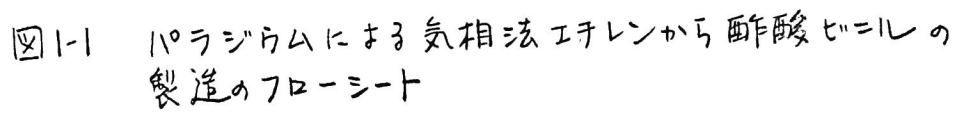
プロピレンならびにブテンの場合にも、エチレンの場合と同様に反応が進行するが(35), (36), これらのプロセスは未だ工業化されていない。

以上のように、パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応に関して工業化研究は盛んであり、多数の特許が発表されているが、本反応に関する基礎的な研究としては、わずかに功刀ら(40~43)および Samanos ら(44)の報告があるのみである。しかし、これらのいずれも部分的かつ形式的な速度論的機構研究にとどまっており、かつ、両者の実験結果にも著しい相異がみられ、しにがって、機構論的にも異なると同時に、不明な点が残されている。

表1-1 液相法(パラジウム塩)¹⁾と気相法(金属パラジウム)²⁾の比較

	液相法(パラジウム塩) ¹⁾	気相法(金属パラジウム) ²⁾
反応条件		
温度	110~130°C	150~200°C
圧力	30~40atm	5~10atm
ガス組成	O ₂ /C ₂ H ₄ : 0.05	O ₂ : AcOH : C ₂ H ₄ = 1 : 4 : 8
空間速度	1,500	~1,000
反応熱	50kcal/mol	60kcal/mol
反応形式	液相均一系	気相不均一系
空時収率	2.1t/m ³ D (VAc)	3~5t/m ³ D
反応率	AcOH : 20~30% C ₂ H ₄ : 2~3%	O ₂ : 60~70% AcOH 20% C ₂ H ₄ 10%
触媒系	PdCl ₂ -CuCl ₂ -LiOAc	担体-Pd-KOAc
反応選択率、酢酸ビニル	VAc+AcH : 90% (C ₂ H ₄) 95%以上 (AcOH)	85%以上 (C ₂ H ₄) 95%以上 (AcOH)
副生物	アセトアルデヒド多量 炭酸ガス 2~5% ギ酸、シュウ酸、酢酸ブテンル、グリコールアセテート、エチリアンジアセテート、酢酸メチル、塩化メチル、塩化エチル、ブテン塩化酢酸	アセトアルデヒド 0.5% 炭酸ガス 5~15% 酢酸メチル、酢酸エチル
利点	1. 反応熱の除去容易 2. パラジウムの効率大	1. 副生成物が小 2. 腐食の心配がない
欠点	1. 装置の腐食大 2. アセトアルデヒドの副生大 3. 建設費最大(アセチレン法の50%増)	1. 触媒費大 2. 触媒の経時低下あり 3. 反応熱除去困難

文献 1) (70), 文献 2) (34)



1.2 本研 究の概要

本研究は、パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応に関し、いすも、著者が開発した高活性かつ安定な触媒を用い、とくにエチレンからVAcの合成反応を中心にとして、1) 各種の反応条件におけるオレフィンの反応生成物の種類なりびに生成物分布の詳細な検討、2) 二つらの反応にたいする正常活性の発揮さるる必要な反応条件の検討、3) 本気相接触流通系反応の維持速度論の解析をおこなった後、本触媒上への反応成分の吸着なりびに反応挙動を観察し、以上の結果を総合し、本気相接触反応の反応機構を考察して、結果をまとめたものである。

本研究は、二つらの結果を本章と終章・総括を含む計8章にまとめ、以下、各章別にその大要を述べる。

第2章では、すなわち、本研究に用いた著者の触媒の構造上の特徴について述べ、従来報告されてゐる文献中の触媒とその性能を比較した。

第3章では、エチレン、プロピレン、ブテン類の各種オレフィンに關し、とくにブテン類については4異性体に關し、金属パラジウムによるオキシアセトキシ化の反応生成物の種類なりびにその分布を、従来報告されてゐる、パラジウム塩触媒(逆相法)による反応生成物の比較において詳細に検討した。その結果として、パラジウム塩の場合にはセニルアセテートが主生成物であるのに対し、金属パラジウムによる本反応においては、アリルアセテート類が選択的に生成することを確かめた。

第4章では、パラジウム触媒を用いる本反応において、各種オレフィンに關し、正常な活性を正常的に維持するには必要な反応条件を、アルカリ金属酢酸塩、酢酸、酸素なりびにオレフィンの各条件について系統的に探索した結果をまとめた。

第5章では、著者の速度論的実験結果を、従来報告されてゐる速度論的実験結果と比較し、検討した。その結果として、アルカリ金属酢酸塩の触媒上への添加が速度論的に重要な意義をもつことが明らかとなり、こゝより、著者の結果をも含めて、従来、報告されてゐる速度論的実験結果が統一的に解析された。

第6章では、パラジウム上の反応成分とくに酢酸の吸着なりびに反応挙動に關し、アルカリ金属酢酸塩を添加した場合と未添加の場合について比較、検討し、その結果として、パラジウム上に酢酸は酸素と共に吸着すること、および酢酸は、アルカリ

金属酢酸塩に可逆的に吸着するか、その吸着付はパウジウムに
は作用しないという、本反応の機構を説明する上に重要な事
を見出した。

第1章では、第3章から第6章までの実験結果を統合し、本
接触反応の反応機構を考察したものである。この、各反応成
分の吸着を3つの反応挙動に因する実験結果より、本接触反応
の素反応を推定し、このより、本接触反応の総括反応速度式を
誘導した結果について述べる。また、本接触反応の反応機構と
の関連において、本反応の触媒の安定性に関し、総合的に考察
した結果についておまへておきたい。

以上、第2章から第7章までの結果を、総章、第8章で総括
した。

第2章 触媒

2.1 緒言

パラジウムによるオレフィンの^{気相接触}オキシアセトキシ反応のうち、エチレンからVAcの合成反応は既に工業化されており、これまでに本触媒に関して多数の特許が出願されている。本反応は、反応カスとして酢酸を用いるため、耐酸性の見地から、触媒担体として、シリカが主として用いられている(34)。その他、 α -アルミナ(28)、アルミナスピネル(29)、チタニア(30)、なども効果があると報告されている。

一方、助触媒として、多くの特許には、アルカリ金属の酢酸塩が用いられており、その有用性がうかがえる(23)。さらに、助触媒として金を加えると活性が増大するという報告がある(27)。その他、銀、亜鉛、カドミウム、錫、鉛、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルトまたはニッケルを添加した触媒(26)、らが報告されているが、実用触媒としての効果は不明である。

触媒の調整は、一般にパラジウム塩(とくに塩化パラジウム)溶液を担体に含浸させ、これを還元液、通常はアルカリヒドリンヒドレート液(21, その他)その他、(アルカリ金属の酢酸塩)/酢酸(31)、硼水素化ナトリウム(31)、ホルムアルデヒド(32)、などで還元する。また水素あるいはエチレンなどにより気相で還元する方法もおこなわれている(32)。その他、塩化パラジウム-担体を一旦、苛性ソーダ溶液中に浸漬し、塩化パラジウムを水酸化パラジウムに変化させた後、これを還元液にて還元する方法(32)、還元したパラジウム金属を、一旦空气中で加熱(400~600°C)して酸化物とし、ついで、その触媒をエチレンで500~500°Cの温度にて再び還元する方法(32)、パラジウム塩溶液を担体に浸漬させ、担体中のカチオンとイオン交換させることにより、パラジウム塩を担体に担持させ、これを還元する方法(44)などが報告されている。

従来報告されている代表的な触媒について、著者らの開発した触媒とその性能を比較して、表2-1に示した。表にみられるように従来報告されている触媒の固有活性は低く、高酢酸、高温下で反応がおこなわれるのが現状である。これに対し、著者らが開発した触媒は、温和な反応条件下でも十分に高い活性を示す。

本章では、著者らが開発した触媒(本研究で用いた触媒)の

表 2-1

VAC 製造用触媒の性能の比較

-8-

会社名	触 媒 (数字は Wt%)	全圧 (atm)	ガス組成 (%) C_2H_4 O_2 $AcOH$ N_2	温度 (°C)	SV (hr ⁻¹)	VAC STY (g/catl.hr)	sel (%)	反応管	備 考	文献 No.
ND	0.5 Pd-C	1	36 6 58 0	118	1740	3	—	内径 8 mmφ の ガラス管		22
Bayer	2.0 Pd-1.0 LiOAc- Al_2O_3	1	48 10 42 0	135	194	48	83.0	22 mmφ 管 × 1500 mm (ステンレス管)	担体の表面積 80 (m ² /g)	23
	2.0 Pd-12.0 LiOAc- Al_2O_3	1	48 10 42 0			56	87.3			
	2.0 Pd-2.0 $Co(OAc)_2$ - Al_2O_3	1	48 10 42 0			30	77.3			
Bayer	2.0 Pd-2.0 NaOAc -(アルミニウム-ゾレキウム) のスピネル	1	63 12 28 0	145	240	48	88.7	企 上	担体の表面積 60 (m ² /g) 耐酸性担体 → 寿命	29
Bayer	1.8 Pd-2.0 NaOAc- (アルミニウム-リチウム) のスピネル	1	64 11 25 0	145	340	120	92	内径 24 mmφ × 2500 mm (ステンレス管)	調製 $PdCl_2 \xrightarrow{NaH} Pd$ $450 \sim 500^\circ C \xrightarrow{air} PdO$ $\xrightarrow{C_2H_4} Pd$ red 再賦活可能	32
Knapsack	1.0 Pd-0.4 Au-1.8 NaOAc	6	51 5 21 23	170	440	50	—	内径 23 mmφ (中心に 19 mmφ) の測温管		27
	0.8 Pd-0.3 Au-2.5 KOAc	6	45 7 23 25	170	570	160 → 90 (19 日目)	—			
	0.8 Pd-0.3 Au-1.8 NaOAc	6	45 7 27 35	170	570	110 → 70 (17 日目)	—			
	0.8 Pd-0.3 Au-1.0 LiOAc	6	45 7 23 25	170	570	87	—			
	0.8 Pd-0.3 Au-1.5 KOAc (0.8 NaOAc) (Wt. 担体は SiO_2)	6	45 7 23 25	170	570	116 → 110 (52 日目)	—			
切刀ら	0.5 Pd- δ Al_2O_3	1	40 12 26 22	115	224	6	83	内径 18 mmφ (外径 5 mmφ の 測温管)		40
Sanonol 3	2.0 Pd-15 NaOAc- SiO_2	1	69 15 16 0	140	470	60	95			44
著者ら	1.0 Pd-3 KOAc- Al_2O_3	1	80 10 10 0	120	1000	26	95	内径 12 mmφ の ガラス管	担体: 塩基性硫酸アルミ ニウムソールを加熱 オイル中でゲル化した 球状アルミナを 焼成処理したもの	—
		5	89 5 6 0			170	93			

性能と特性について述べる。

なお、最近、Samanos らは、担持パウジウム分散状態と活性との関係について検討し、酢酸ビニル合成反応の場合には、パウジウム粒子径に対して活性に最大値があり、粒子径が小さくなりすぎると活性はかえって小さくなるという興味ある報告をおこなっている(44)。担持触媒の分散度ならびに散布度と活性との関係を明らかにすることは、触媒工学上重要なことであるが、これに関しては十分なデータがないため、ここではふれない。

2.2 実験

2.2.1 試薬

以下の実験に用いた無機化合物は、すべて市販の特級または1級品である。酢酸パウジウムのみ、酢酸およびベンゼン中で再結晶することにより、精製した。

オレフィン類、酸素および窒素は、市販ボンベ入りのものをそのまま使用した。

2.2.2 触媒の調整方法

緒言で述べたように本反応の触媒に関して、多くの特許が発表されているが、その調整は一般に次のような手順によりおこなわれる。

1. パウジウム塩の担持
2. パウジウム塩の還元
3. 触媒の水洗と乾燥
4. 助触媒の担持

本法では、パウジウム塩は、その溶液に担体を浸漬し、これを蒸発乾固することによって担持させる。なお、蒸発乾固しない場合には、還元時にパウジウムの凝集がおこり、活性は低下した。

触媒の活性は、出発物質として用いるパウジウム塩の種類によっても著しく異なる。焼成アルミナを担体として、種々のパウジウムについて検討した結果、活性の順位は次のようになった。

塩化パウジウム > 塩化パウジウムナトリウム > 酢酸パウジウム

この場合、酢酸パウジウムは、溶媒としてベンゼンを用いた。

硝酸パウジウムでは、担体への付着が悪く、実用的ではなかった。活性の低い触媒、とくに酢酸パウジウムから調整した触媒の結晶粒子径は、塩化パウジウムの場合に比較して大きく、触媒の調整時にパウジウムの凝集がおこったことを示している。これらのことから、以下の触媒では、パウジウム塩として塩化パウジウムを用いた。

一方、本触媒では、還元剤の種類（ヒドラジン、ホルムアルデヒド、ギ酸ら）、還元剤の濃度、アルカリの濃度らによって、活性に大差はなかった。しかしながら、還元温度を 50°C 以上にするとパウジウムの凝集がおこり、触媒の活性は低くなった。気相による水素還元は、還元後、水素がパウジウムに大量に吸蔵されるため、充分窒素置換をおこなっても、空气中に曝すと部分的に発火し、パウジウムがシンタリングをおこして、活性の再現性に乏しかった。したがって、以下、本法での還元はアルカリ性のヒドラジン溶液を用いておこなった。

触媒の水洗は、洗浄水中にクロルイオンが含まれなくなるまでおこなった。苛性ソーダは触媒重量に対し 0.1% 以下では、活性に影響することはない。

助触媒は、上述のようにして調整した触媒を、助触媒を含む水溶液中に一定時間浸漬し、然る後、これを乾燥することによって触媒に担持させた。

通常の触媒の調整方法の1例を次に示す。1.66gの塩化パウジウムを0.3ccの濃塩酸を含む100ccの水中に溶解させ、これに焼成アルミナ99gを浸漬させた。このものを水浴上で蒸発乾固させ、冷却後、1規定の苛性ソーダ溶液140cc中にヒドラジン7ccを溶解させた溶液中に投入した。気泡が生じ、直ちに塩化パウジウムは、金属パウジウムに還元された。30分後、還元液を除き、得られた触媒をクロルイオンがなくなるまで（硝酸銀溶液テスト）水洗した。水洗後、触媒を空气中、 100°C で乾燥し、冷却後、酢酸カリウム3gを溶解させた水30cc中に浸漬させて酢酸カリウムを担持させた。以上の操作によって、パウジウムが担体に対し1重量%、酢酸カリウムが3重量%付着した触媒100gを得た。

2.2.3 触媒の基礎物性の測定

ならびに表面形態の観察

細孔径分布および細孔容積は、高圧水銀ポロシメータ（カルボエルバ社製、モデル70）および窒素吸着法により測定した。担体および触媒の全表面積の測定は通常のBET法でおこなった。

担体および触媒の構造は、走査型電子顕微鏡写真（日本電子製、モデルJSM-2）によっても観察した。アルミナ担体上に生成する酢酸アルミニウムは、X線回折法により、回折角 $2\theta = 13.8^\circ$ のピークの高さを比較することにより、定量した。

2.2.4 反応装置と反応方法

反応はすべて通常の流通法によりおこなった。反応管には、常圧実験では内径10mmφのU字型硬質ガラス管を、また、ベンチスケールによる加圧実験では、内径21.6mmφ、長さ1000mmのステンレス製反応管を用いた。酢酸は、仕込ポンプにて蒸発器に通じ、エチレンおよび酸素とともに反応管に導入した。加熱浴には、ビーカースケールではシリコンオイルを、ベンチではカネクロールを使用した。装置の略図を図2-1に示す。

各生成物の生成量は、全てガスクロマトグラフィーを用いて求めた。VAcは、充填剤としてTCPを用い、 120°C で内部標準としてベンゼンを用いて定量した。炭酸ガスは、吸着剤として活性炭を用い、常温で分析をおこなった。

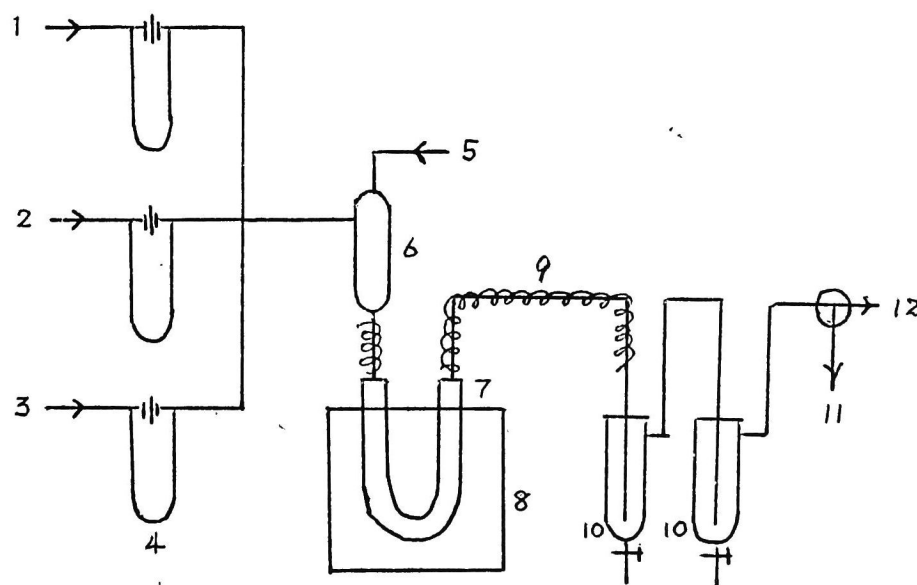


図 2-1 反応装置（ビーカースケール）

- | | | | |
|-------------|----------|-----------------|---------------|
| 1. オレフィンライン | 4. 流量計 | 7. 反応管 | 10. トリエントフラスコ |
| 2. 酸素ライン | 5. 酢酸ポンプ | (内径10mmφ硬質ガラス管) | (液分析) |
| 3. 窒素ライン | 6. 酢酸蒸発器 | 8. シリコンオイルバス | 11. ガスサンプリング□ |
| | | 9. ヒーター（ニクロム線） | 12. 石川膜流量計 |

2.3 結 果

本研究に用いた触媒の構造と活性

本研究に用いた触媒の担体は、つぎのようにして製造されたものである。すなわち、硫酸アルミニウム溶液に炭酸カルシウムを加えて塩基性硫酸アルミニウムゾルとし、これを加熱オイル中に注ぐことによって球状アルミナゲルとした後、水洗後乾燥し(89)、さらに 900°C 以上に焼成処理する。このようにしてつくられた担体の構造は、図 2.2 および図 2.3 に示すように、極めて均質であり、また、このものを用いて調整した触媒は、表 2-2 に示すように、他の触媒に比べて著しく高い活性を示した。

一方、本担体はアルミナであるため、反応中に酢酸により一部酢酸アルミニウムに変化し、このため図 2.4 に示すように、触媒の骨格構造が変化して、活性の劣化がおこる。しかしながら、 1070°C 以上で焼成した担体では、酢酸アルミニウムの生成は無視し得るほどに小さくなり、安定に反応をおこなうことができた。(図 2.4)

本触媒では、反応速度に対する細孔内拡散の影響は無視できる。これは、つぎのような実験をおこなうことにより確かめた。すなわち、本担体を異った温度で焼成することによって、平均細孔半径が 40\AA , 80\AA , 150\AA および 1000\AA の 3 種の担体をつくり、これらを用いて調整した触媒の加圧下での活性を調べた。図 2.5 に示すように、 VAc の生成速度に対する反応次数は、細孔系の大きさによらず常に、全圧に対して 1.2 次であった。また、いずれの触媒の場合も、活性化エネルギーは 13 kcal/mol と変らなかった。一方、細孔半径 80\AA の触媒(粒径 $3\sim 4\text{ mm}\phi$) について、これを粉砕し $0.7\sim 1.0\text{ mm}\phi$ とし粉砕前の触媒と活性および VAc の選択率を比較したが、両者に差はなく、粒径の影響は認められなかった。

2.4 総 括

本章では本研究において用いた触媒が、従来報告されている触媒に比較して、すぐれた性能を有することを示した。また、本触媒が高活性を示す最大の要因が、担体構造の均一性にあることを指摘した。さらに本反応においては触媒の細孔半径が、 40\AA 以上では細孔内拡散が律速にならないことを明らかにした。

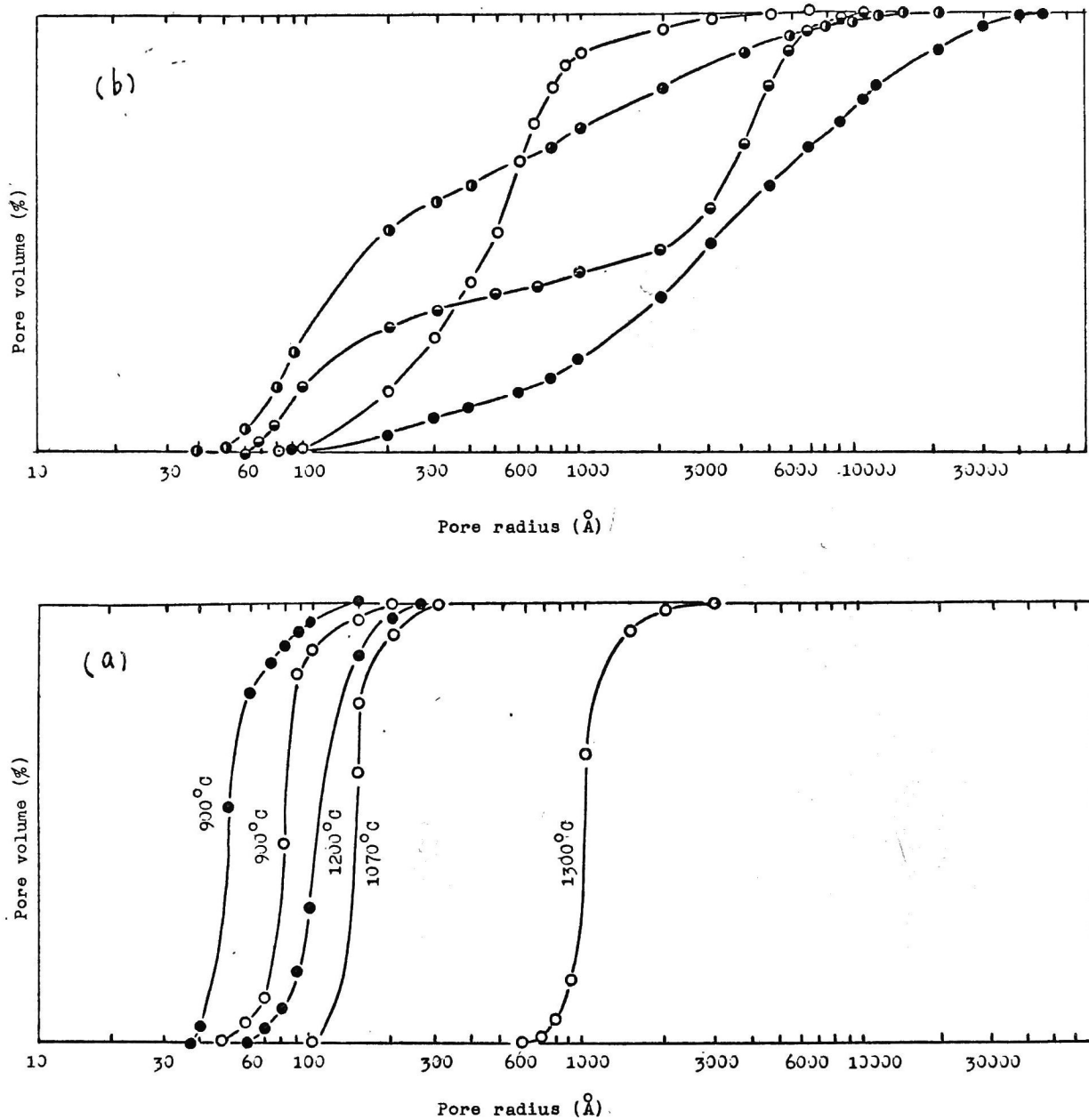
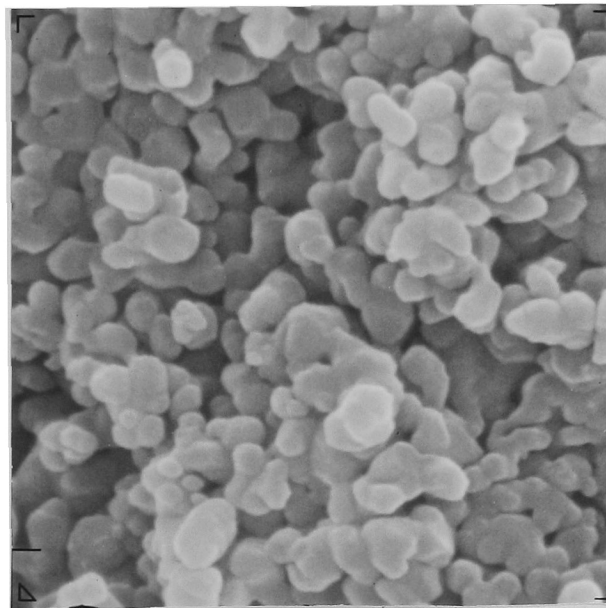
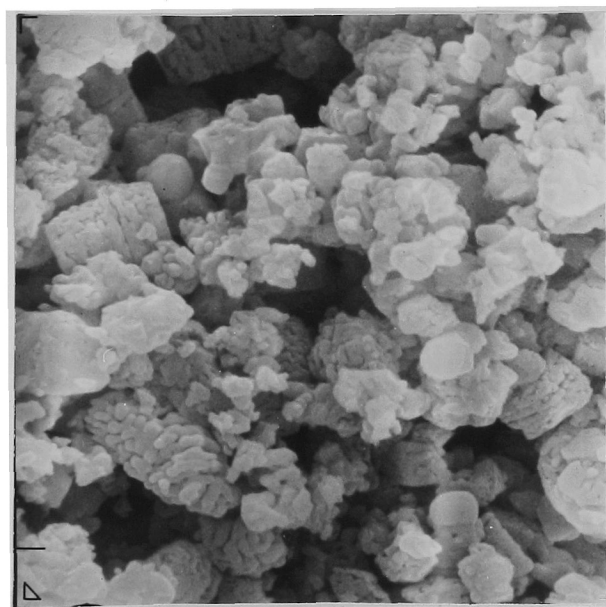


図 2.2 各種担体の細孔径分布

- (a) ○ ; 水沢化学製 ネオヒド C (本研究に用いた担体)
 ● ; 水沢化学製 ネオヒド D
- (b) ○ ; 日揮化学製 シカ (1000°C 焼成) ● ; 試作品 アルミナ
 ● ; 試作品 シカ (1000°C 焼成) ● ; 日化精工製 シカアルミナ CS-7



(a)



(b)

図 2-3 担体の走査型電子顕微鏡写真

(a) 本研究に用いたアルミナ担体 (b) 不均質なアルミナ担体
倍率: 3×10^4 (市販品)

表 2.2 担体効果

担 体 ¹⁾	化学成分	焼成温度 (°C)	表面積 (m ² /g)	VAc 生成速度 ²⁾ (mol/cat. g. hr) × 10 ³
Al ₂ O ₃ (I)	Al ₂ O ₃ >99%	900	32	1.77
(本研究に用いた 触媒用担体)		1070	23	1.98
Al ₂ O ₃ (II)	Al ₂ O ₃ 90% SiO ₂ 9%	1200	30	1.74
SiO ₂ (I)	SiO ₂ >98%	—	67	0.88
		1000	26	0.62
Al ₂ O ₃ (III)	Al ₂ O ₃ >98%	—	59	0.69
Al ₂ O ₃ (IV)	Al ₂ O ₃ >99%	1070	59	0.50
SiO ₂ (II)	SiO ₂ >99%	—	90	0.13
		1000	65	0.19
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (I)	SiO ₂ 49% Al ₂ O ₃ 46%	—	26	0.17
Active carbon	C >99%	—	362	0.10

1) アルミナ(I); 水沢化学製 ネオビード C, アルミナ(II); 水沢化学製 ネオビード D, アルミナ(III); 試作品, アルミナ(IV); ヘシネーアルミナ, シリカ(I); 日揮化学製 シリカ, シリカ(II); 試作品, シリカ・アルミナ; 日化精工製 CS-7, 活性炭; 武田薬品製 白き炭

2) 触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - 担体,

反応条件: 5ata., SV 2000 (hr⁻¹), C₂H₄:O₂:AcOH = 89:5:6
135°C

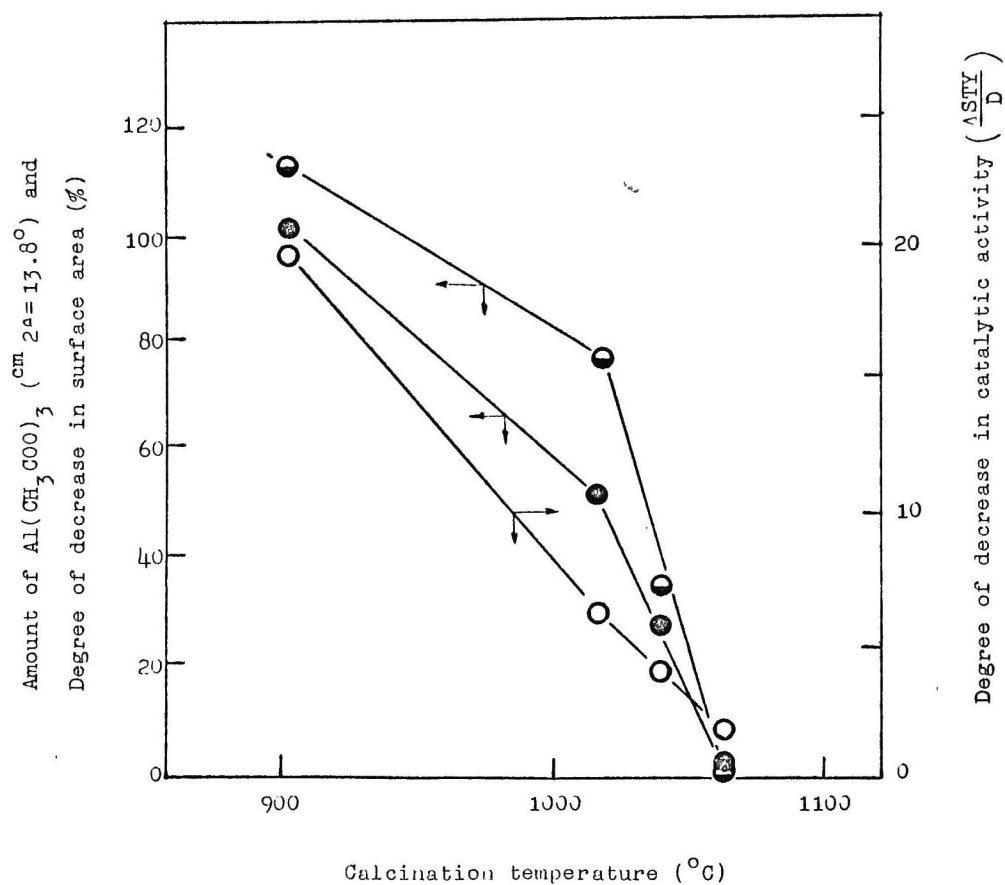


図 2-4 酢酸アルミニウム の 生成 と 触媒活性 の 劣化

- ; 酢酸アルミニウム の 生成量 ($\text{cm}^2 2\theta = 13.8^\circ$)
- ; 触媒活性 の 低下度 ($\Delta \text{STY} (\text{g}/\text{cat} \cdot \text{l} \cdot \text{hr}) / \text{日}$)
- ; 表面積 の 減少量 (%) $\left(\frac{\text{新触媒の表面積} - \text{反応後の表面積}}{\text{新触媒の表面積}} \times 100 \right)$

触媒; Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al_2O_3

反応条件; 5ata., SV; 1800 (hr^{-1}), $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 : \text{AcOH} = 87 : 5 : 8$
135°C, 5日間反応

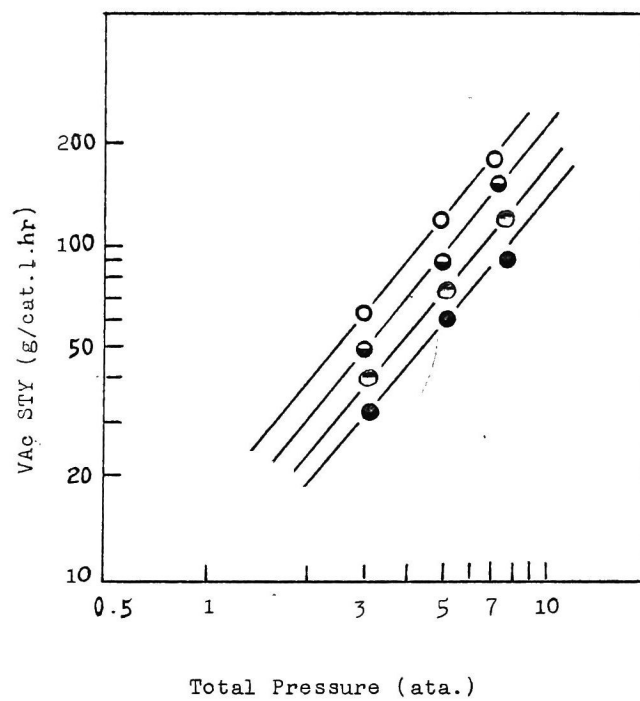


図 2-5 触媒の細孔径と加圧効果

触媒; Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - 焼成 Al_2O_3

平均細孔半径; ●; 40 Å, ◐; 80 Å, ○; 150 Å, ⊙; 1000 Å

反応条件; SV; 4000 (hr^{-1}), $C_2H_4 : O_2 : AcOH = 89 : 5 : 6$

反応温度; 125°C

第3章 パラジウム触媒によるオレフィンのオキシアセトキシ化反応生成物の種類ならびにその生成物分布

3.1 緒言

金属パラジウムによりオレフィンのアセトキシ化反応が進行することは、ホルツリヒターらによって最初に見い出された。本方法は、特許によれば、内径30 mmの反応管に担持パラジウム触媒を充填し、反応管上部より酢酸カリウムを含む酢酸液を触媒表面に満たせるとともに、エチレンと酸素の混合ガスをこれに接触させることにより、反応させる。これより、凝縮液中にVAcと数%の炭酸ガスおよびアセトアルデヒドが認められたと報告している(21)。ロビンソンらは、パラジウム-活性炭(またはアルミナ)触媒を用い、本反応を気相法でおこない、先の方法と同様に反応が進行することを確認している(22)。さらにクレニックらは、気相法触媒として、酢酸カリウムを担持パラジウムに含浸させることにより、活性ならびに選択性が向上すると述べている(23)。バイヤー・ハキスト社の気相法パイロットプラントの報告によれば、本反応は、工業的には、圧力5~10 Kg/cm²、反応温度175~200℃、反応ガス組成として、酢酸5~30%、酸素5~7%の反応条件下でおこなわれる。この場合、生成物として、VAcの他にアセトアルデヒド0.5~2%、炭酸ガス5~15%、樹脂化物0.5~2%が夫々副生する。また、このような反応条件下では、助触媒としての酢酸カリウムが除々に触媒から離散するため、少量の酢酸カリウムを触媒の上層から連続的に加えている(34)。

一方、炭素数3以上のオレフィンについても、同様の触媒により反応が進行することが報告されている(23, 35, 36)。気相法および気液混合相により反応させた場合の反応生成物を、従来の報告から総括し、表3-1 および表3-2 に示す。また、比較のために、パラジウム塩触媒により液相均一系で反応させた場合の反応生成物を表3-3 に示す。

表 3-1 パラジウムによるオレフィンのオキシアセトキシ化反応の反応生成物

反応方式	オレフィンの種類	報告者 (または企業名)	触媒	反応条件 オレフィン: O ₂ : AcOH 温度				生成物	文献 No.
気相 接触 流通	エチレン	National Distillers 社	Pd-Al ₂ O ₃ Pd-C	40	6	54	120	VAc (少量) CO ₂ (主生成物)	22
		Bayer 社	Pd-アルカリ金属の酢酸塩-Al ₂ O ₃	48	10	42	135	VAc (主生成物) CO ₂ (約 10%)	23
		功 刀 ら	Pd-γ-Al ₂ O ₃	40	12	26	115	VAc (81%), CO ₂ (18%), その他 微量のアセトアルデヒド メタン、ブテン炭素	40
		Schwerdtfel 社	Pd-moderator -carrier (*Pd-KOAc-SiO ₂)	73~72	7~8	(20)	175 200	VAc (主生成物) その他 CO ₂ 5~15% アセトアルデヒド 0.5~2% ポリマー 0.5~2%	34
		著 者 ら	Pd-KOAc-Al ₂ O ₃ (Q~α)	58	7	15	20 98 72 7 6 15 130 (全圧 5 Kg/cm ²)	VAc CO ₂ アセトアルデヒド 96.0 1.5 2.5 % 93.5 6.1 0.36 % その他、微量の酢酸エチル	—
	プロピレン	Bayer 社	Pd-LiOAc-Al ₂ O ₃	48	10	42	135	酢酸アリル 88.6% (主生成物) アクロレイン 6 % CO ₂ 5.4 %	23
		功 刀 ら	Pd-γ-Al ₂ O ₃	42	16	42	135	酢酸アリル 62 % CO ₂ 31 % ジアセテート 7 %	41
		著 者 ら	Pd-KOAc-Al ₂ O ₃ (Q~α)	10~80	10	10	120 160	酢酸アリル (主生成物) CO ₂ (< 10%) アクロレイン 少量	—
	1,3-ブテン	著 者 ら	Pd-KOAc-Al ₂ O ₃ (Q~α)	10~80	10	10~20	100 160	酢酸メタリル 2-メチレン-1,3-ジアセトキシプロパン } 主生成物 トリアセテート CO ₂	—
	n-ブテン (ブテン-1 ブテン-2)	National Distillers 社	Pd-C	36	6	58	118	酢酸ブチル (アセトキシブテン) (ブテン-1, ブテン-2 とともに) その他	36
		著 者 ら	Pd-KOAc-Al ₂ O ₃ (Q~α)	10~70	5~10	10~20	100 150	3-アセトキシブテン-1 } 主生成物 1-アセトキシブテン-2 } 1,4-ジアセトキシブテン-2 } 3,4-ジアセトキシブテン-1 } 少量 酢酸ブタジエニル ブタジエン その他 トリアセテート, アルデヒド類 etc.	—
		Distillers 社	Pd-C	80	10	10	150 (ブテン-1)	酢酸ブチル (ブチルアセテート) 9 % 酢酸ブタジエニル 3 % ブタジエン 65 % CO ₂ 23 %	37

太字は報告者が新しく見出した化合物 * は著者の推定

表 3-2. パラジウムによるオレフィンのオキシアセトキシ化反応の反応生成物

反応方式	オレフィンの種類	報告者 (または企業名)	触媒	反応条件			反応生成物	文献 No
				ガス相	液相	温度	全圧	
気相接触 反応方式	エチレン	Bayer社	Pd-Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄ :O ₂ 80:10	* KOAc 2モル濃度 AcOH sol.	100	常圧	VAc 90 % CO ₂ 8 % アセトアルデヒド 2 %
				94:16	**	120	80	VAc 80 % CO ₂ 10.5 % アセトアルデヒド 6.6 % 酢酸エチル 2.9 %
								21
	プロピレン	Bayer社	Pd-Al ₂ O ₃	C ₃ H ₆ air 27.6g 45分	** KOAc 1モル濃度 AcOH sol. 200 cc	120	—	酢酸アリル 86.7 % アセトン 10.0 % CO ₂ 3.3 %
								35
	イソブチレン	Bayer社	Pd-Al ₂ O ₃	i-C ₄ H ₈ air 50g 50分	** KOAc 1モル濃度 AcOH sol. 200 cc			酢酸メタリル 57.8 % 第3級ブタール 35.1 % 第4級酢酸ブチル 3.7 % CO ₂ 3.4 %
								35

* 反応管に触媒を充填し、反応管上部より酢酸液を滴らせ、一方
 反応管上部より、酸素とエチレンの混合ガスを反応管下部に流通させる。
 ** 触媒を金網に入れ、オートクレーブ中でその金網を回転させることにより
 触媒を交互に液相およびガス相に接触させ、反応させる。

表 3 パラジウム塩を触媒とする液相法による
オレフィンのアセトキシ化反応生成物

Olefin	System	Temp., °C	Products, % of monoacetates
Propylene	Pd(OAc) ₂ , HOAc	25	Isopropenyl acetate 9
			Trans-n-propenyl acetate } 1
			Cis-n-propenyl acetate }
	PdCl ₂ , NaOAc, HOAc	25	Allyl acetate 90
			Isopropenyl acetate 44
			Trans-n-propenyl acetate 17
			Cis-n-propenyl acetate 36
			Allyl acetate 3
	PdCl ₂ , Na ₂ HPO ₄ , HOAc, isooctane	25	Isopropenyl acetate 64.0
			n-Propenyl acetates 36.0
1-Butene	Pd(OAc) ₂ , HOAc	25	Isopropenyl acetate 98.6
			n-Propenyl acetates 0.5
			Allyl acetate 0.9
	PdCl ₂ , CuCl ₂ , HOAc		Isopropenyl acetate 44
			n-Propenyl acetates 56
			1-Buten-2-yl acetate 80
	PdCl ₂ , NaOAc, HOAc		1-Buten-1-yl acetates 9
			Trans-2-buten-1-yl acetate 7
			Cis-2-buten-1-yl acetate 2
			3-Buten-1-yl acetate 2
			1-Buten-2-yl acetate 10
			1-Buten-1-yl acetate 0
			Trans-2-buten-1-yl acetate 17.5
			Cis-2-buten-1-yl acetate 1.5
			Trans-2-buten-2-yl acetate 55
			Cis-2-buten-2-yl acetate 13
			1-Buten-3-yl acetate 13
			1-Buten-2-yl acetate 2
			1-Buten-1-yl acetate 0
			Trans-2-buten-1-yl acetate 40
			Cis-2-buten-1-yl acetate 8
			2-Buten-2-yl acetate 8
			1-Buten-3-yl acetate 27
			1-Buten-4-yl acetate 15
2-Butene	Pd(OAc) ₂ , HOAc		Trans-2-buten-1-yl acetate } major
			3-Buten-1-yl acetate }
	Pd(OAc) ₂ , HOAc		Trans-2-buten-1-yl acetate } major
			1-Buten-3-yl acetate }
	Pd(OAc) ₂ , HOAc		1-Buten-3-yl acetate 96
			1-Buten-2-yl acetate <1
	PdCl ₂ , LiCl, LiOAc, Cu(OAc) ₂ , HOAc, N,N-dimethylbenzamide		1-Buten-3-yl acetate 36
			1-Buten-4-yl acetate 0.5
			Trans-2-buten-1-yl acetate 49
			Cis-2-buten-1-yl acetate 8
			2-Buten-2-yl acetate 6

文献 (62)

表 3-1 ~ 3-3 より、パラジウム塩触媒の場合には、ビニルアセテート類が主生成物であるのに対し、パラジウム触媒を用い、気相法で反応を行なった場合には、アリルアセテート類が選択的に生成することがわかる。

本章では、著者らが開発した $\text{Pd}-\text{KOAc}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の高活性な触媒を用いることにより、気相法オレフィンのオキシアセトキシに反応生成物の種類およびその生成物分布について、とくに従来確認されていなかったブテン類の生成物を中心に、検討した結果を報告する。

3.2 実験

3.2.1 試薬

エチレンは重合用高純度（99.9%以上、岩谷産業）のものを、プロピレンならびにブテンは高干渉化学製（純度 99%以上）のものを夫々利用した。酢酸は市販特級のもをそのまま用いた。

3.2.2. 触媒の調製

2.2.2. と同様の処方により調製した。

3.2.3. 反応装置ならびに反応方法

2.2.4 と同様の装置を用い、同様の方法により反応させた。生成物の同定は、ガスクロマトグラフィー直結のマススペクトル装置（日本電子製 JSHO1SG 型）および NMR（Varian HA-100 スペクトロメータ（100 Mcps））によった。各生成物の生成量は、全てガスクロマトグラフィーを用いて求めた。分析条件を表 3-4 に示す。

表 3-4 ガスクロマトグラフィーの分析条件

生成物	分析条件		
	充填剤	内部標準	温度(°C)
VAc, 酢酸アリル 酢酸ブテニル	TCP, 3m	ベンゼン	120
酢酸イソプロパニル 酢酸ノルマルプロパニル 酢酸アリル	PEG 300, 3m	————	45
酢酸ブテニル 酢酸ブタジエニル ジアセテート トリアセテートら	DEGA, 3m	ベンゼン(モノアセテート) イソホロン(ジアセテート)	40 → 200 (昇温)
炭酸ガス メタン, エタン エチレン	活性炭, 0.75m	————	30
ブテン類 ブタジエン	DMS, 16m	————	0
酸素, 窒素	モレキュラーシーブ 13X 7m	————	30

3.3 結果

3.3.1 エチレンのオキシアセトキシ化反応生成物

緒言で述べたように、従来の報告では、エチレンのオキシアセトキシ化反応生成物として、VAcの他に炭酸ガスと微量のアセトアルデヒド(34, 40), ブテン, エタン(40)および酢酸エチルらが生成する。これらの生成物を確認するために、Pd-KOAc-Al₂O₃系触媒を用い、常圧下、C₂H₄: O₂: AcOH = 80: 10: 10、反応温度120°Cの反応条件で反応をおこなった。その結果、生成物は、VAc(95%)と炭酸ガス(5%)および微量のエタンであり、アセトアルデヒドは全く生成しなかった。

アセトアルデヒドの生成の有無を調べるためにさらに系内に水を共存させ、加圧下で反応をおこなった。その結果を表3-5に示す。

表 3-5 水共存下での、パラジウムによる、エチレンの
オキシアセトキシ化反応の生成物分布

ガス組成						生成物 (M/hr)		
C ₂ H ₄	O ₂	AcOH	H ₂ O	CH ₃ CHO	温度	CH ₃ CHO	VAc	CO ₂
58	7	15	20	0	98	0.015	0.58	0.02
68	7	10	15	0	130	0.008	1.00	0.08
72	7	6	15	0	130	0.003	0.78	0.10
75	5	5	15	0	150	trace	0.75	0.24
74	5	5	15	1	150	—	0.73	0.23

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al₂O₃ (1070°C 焼成) 0.60 l 使用.
反応条件: SV; 1000 (hr⁻¹), 全圧; 5 atm.

表 3-5 より、アセトアルデヒドは、高酢酸分圧、低反応温度の条件下で生成することがわかる。

一方、炭酸ガスの生成量は、図 3-1, 図 3-2 に示すように、高酸素分圧、低酢酸分圧下において増大し、したがって、この反応条件下において VAc の選択率は低下する。

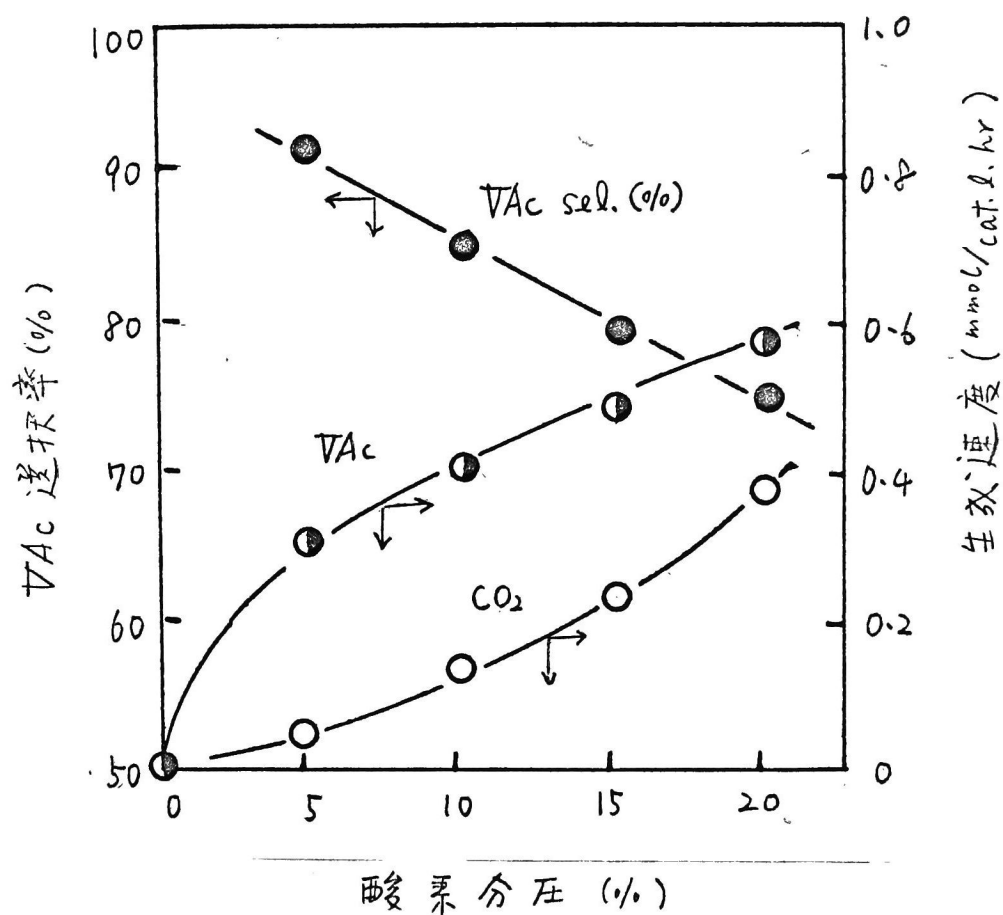


图3-1 醋酸分压与VAc选择性

● ; VAc 选择性 (%) $\left(= \frac{\text{VAc 生成速度 (mmol)}}{\text{VAc 生成速度 (mmol)} + \frac{1}{2} \text{CO}_2 \text{ 生成速度 (mmol)}} \times 100 \right)$

● ; VAc の生成速度 (mmol/cat.l.hr)

○ ; CO₂ の生成速度 (mmol/cat.l.hr)

触媒 : Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al₂O₃ (1070°C 焼成)

反応条件 : 常圧, 5at; 1500 (hr⁻¹), (C₂H₄+O₂):AcOH = 90:10,

反応温度 ; 135°C.

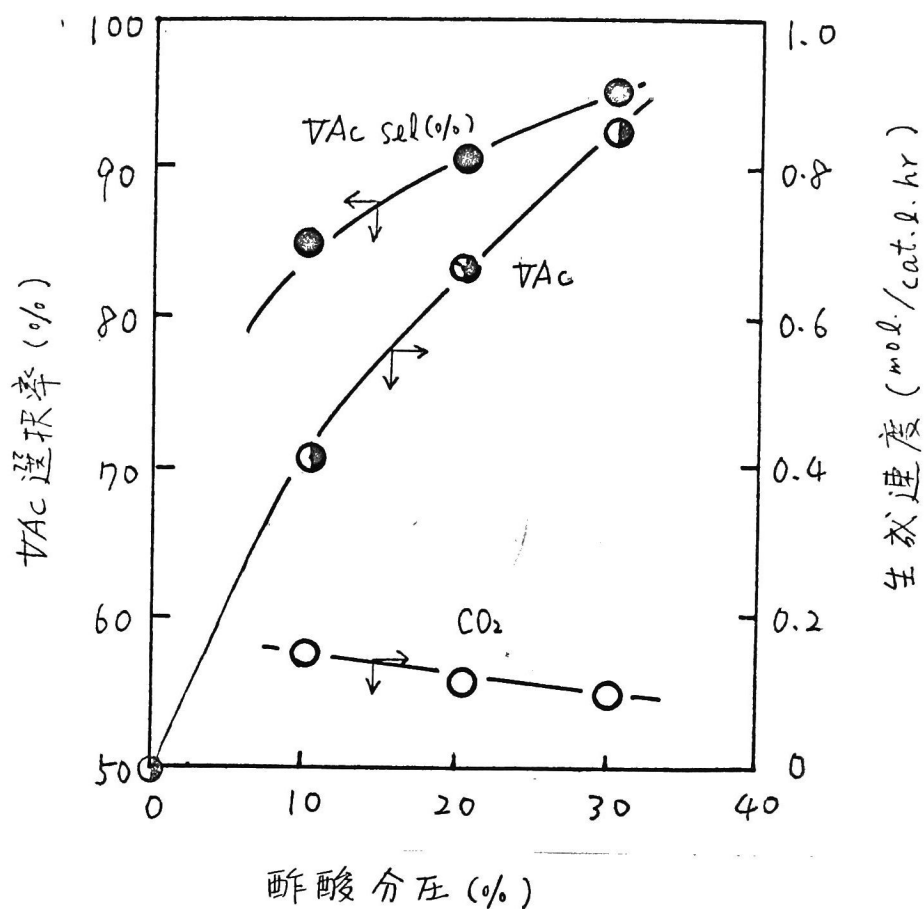


図3-2 酢酸分圧とVAc選択率

- ; VAc 選択率 (%), ○ (half-filled) ; VAc の生成速度 (mol./cat.l.hr)
- ; CO₂ の生成速度 (mol./cat.l.hr)

触媒 : Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al₂O₃ (1070°C 焼成)

反応条件 : 常圧, 5G; 1500 (h⁻¹), (C₂H₄ + AcOH) : O₂ = 90 : 10,
反応温度 : 135°C.

3.3.2 プロピレンのオキシアセトキシ化反応生成物

特許によれば、気液混合相では、生成物として酢酸アリルと炭酸ガスの他に、アセトンが10%程度生成すると述べられている(35)。これに対して、気相で反応をおこなうと酢酸アリルと微量のアクロレインが生成すると報告されている(23)。功刀らは、同様の反応でジアセテートの副生も認めている(41)。

ここでは、エチレンの反応に用いた通常の触媒(Pd-KOAc-焼成アルミナ系)により、つぎのような反応条件下で、プロピレンの反応生成物を調べた。



反応温度； 100～160℃

その結果、上述の場合と同様、主生成物は酢酸アリル(約95%)であり、その他に炭酸ガス(約5%)、微量のアクロレインおよびジアセテート($H_2C=CH \cdot CH(OAc)_2$)の生成が認められた。この場合、酢酸イソプロペニルおよび酢酸ノルマルプロペニルは全く生成しなかった。

プロピレン分圧と酢酸アリルの生成速度およびその選択率との関係を表3-6に示す。

表 3 - 6 プロピレン分圧の影響

プロピレン分圧 (%)	酢酸アリルの 生成速度 (g/cat.l.hr)	酢酸アリルの a) 選択率 (%)
10	96	94
25	125	95
70	195	95～96

$$a) \frac{(\text{酢酸アリル})(\text{モル})}{(\text{酢酸アリル} + \frac{1}{3} \text{炭酸ガス})(\text{モル})} \times 100$$

触媒： Pd 0.5 wt% - KOAc 2 wt% - Al_2O_3 (ネオビート, 1300℃焼成)

反応条件： ($C_3H_6 + N_2$) : AcOH : $O_2 = 80 : 10 : 10$, SV; 500 (hr^{-1}),
浴温度； 150℃, 反応時間； 5時間。

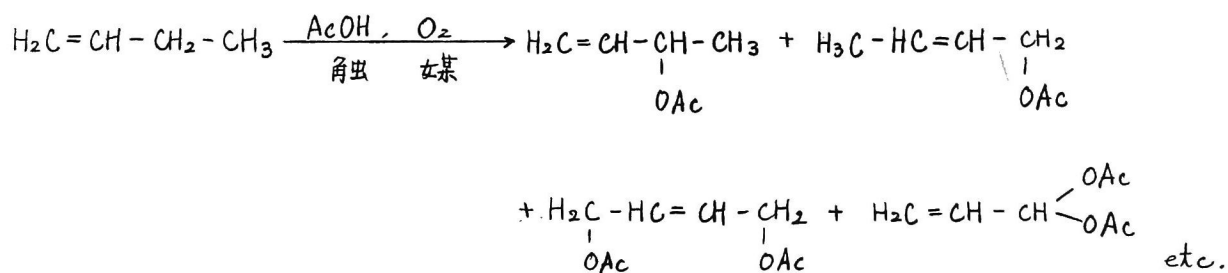
本反応においては、エチレンのオキシアセトキシ化反応に比べて、プロピレン分圧が小さくても燃焼生成物が少なく、酢酸アリルの選択率が高いことが特徴的である。

3.3.3. ノルマルブテン類のオキシアセトキシ化反応の生成物

ノルマルブテン類のオキシアセトキシ化反応に関しては、ナショナル・ディスティラーズ社の特許(36)を除いては全く報告されていない。この特許によれば、パラジウム-活性炭触媒を用いて本反応をおこなうと、酢酸ブテニルが生成するとされているが、異性体の構造については詳しいことは明らかでない。ここでは、前節で用いた触媒により、ノルマルブテン類(ノルマルブテン-1, トランスブテン-2, シスブテン-2)の反応生成物についてその構造を決定し、各反応条件下での生成物分布を調べた。

3.3.3.1. ノルマルブテン-1の反応生成物

通常の反応条件下でノルマルブテン-1の反応をおこなった場合には、表3-7に示すごとく、多数の生成物が生成する。

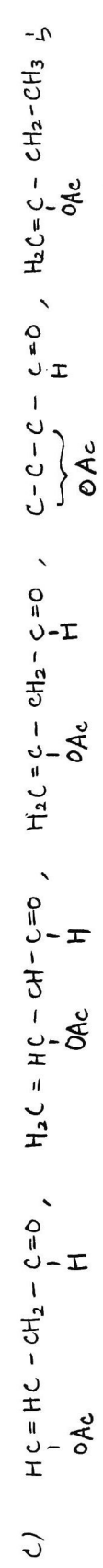


反応温度が高くなると、3-アセトキシブテン-1, 1-アセトキシブテン-2の生成量が減少し、トリアセテートおよびアリリデンジアセテートの量が増大し、また、1-アセトキシブタジエン($\underset{\text{OAc}}{\text{HC}}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$)とス-アセトキシブタジエン($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{OAc}}{\text{HC}}-\text{CH}_2$), クロトンアルデヒド, アセトキシ基をもつ不飽和アルデヒド($\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{OAc}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$, $\underset{\text{OAc}}{\text{HC}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$)らの生成が認められた。

表 3-7 ノルマルブテン-1 のオキシアセトキシ化の反応生成物 a)

	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$ OAc	$\text{H}_2\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_3$ OAc	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ OAc	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ OAc	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ OAc	トリアセテート	分解生成物 b)	その他 c)
1	18	37	32	6	0	2	3	2
2	4	9	30	3	15	9	7	15

a) 全アセテート生成物にたいする割合(%)を示す。生成物として炭酸ガスは除いた。



反応条件: 1) 浴温度; 130°C, C₄H₈-1: AcOH: O₂: N₂ = 21: 17: 5: 57
 2) 150°C 20: 15: 15: 50

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 2wt% - Al₂O₃ (1050°C 焼成)

3.3.3.2 ノルマルブテン-2 の反応生成物

ノルマルブテン-1 の場合と同様に、トランスブテン-2 とシスブテン-2 のアセトキシ化反応の生成物分布を表3-8 と、表3-9 に示す。

表3-7 および表3-8 と3-9 の比較から、ブテン-2 とブテン-1 とでは同一生成物が得られることがわかる。シスブテン-2 では1 および2-アセトキシブタジエンが低温でも生じるのが特徴的である。これにたいしてトランスブテン-2 では、ノルマルブテン-1 に比べて高温でもモノアセトキシブタジエンの生成量は少なかった。

3.3.3.3 モノアセトキシブタジエンの生成経路

ノルマルブテン類の反応では、モノアセテートとして、1-アセトキシブテン-2, 3-アセトキシブテン-1 とともに、1-アセトキシブタジエンと2-アセトキシブタジエンが生成する。これら、モノアセトキシブタジエン類は1) パラジウム触媒によりノルマルブテンからブタジエンが生成する(37)。2) ブタジエンのアセトキシ化反応は容易に進行し、主生成物として、1-アセトキシブタジエンと2-アセトキシブタジエンが得られる(37)。3) パラジウム上で1-アセトキシブテン-2 または3-アセトキシブテン-1 と酢酸および酸素を反応させても1 および2-アセトキシブタジエンの変化率は小さく、これにたいし、脱酢酸されたブタジエンの生成が認められるなどのことから、ブタジエンを経由することによって生成するものと考えられる。

3.3.4. イソブテンのオキシアセトキシ化反応の生成物

パラジウムによるイソブテンのオキシアセトキシ化反応に関しては、バイヤー社の特許があるのみである(35)。これによると、気相混合相、加圧下の反応で、次の生成物が得られる。

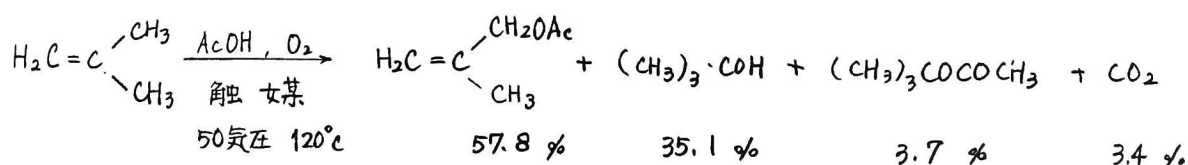


表 3-8 トランスブテン-2のアセトキシ化の反応生成物分布^{a)}

反応条件	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OAc}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OAc}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OAc})=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OAc})=\text{CH}_2$	トリアセート	分解生成物	その他
1	23	35	20	3	3	2	3	2	9
2	26	36	18	4	1	1	2	2	10
3	17	20	20	3	7	2	10	10	11

a) は全アセート生成物にたいする割合(%)

b), c) とともに表 6.2 の場合と同様の化合物である。

反応条件 ; 1) 浴温度 ; 100°C , $\text{trans} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Z} : \text{AcOH} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 75 : 20 : 5 : 0$
 2) 100°C , $= 70 : 20 : 10 : 0$
 3) 100°C , $= 20 : 15 : 15 : 50$ } SV 400 (hr⁻¹)

触媒 = Pd 1.0 wt% - KOAc 2 wt% - Al₂O₃ [I] (1050 °C 焼成)

表 3-9 ミスブテン-2 のアセトキシ化反応の生成物分析^{a)}

反応条件	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OAc}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OAc}}{\underset{ }{\text{CH}}}=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OAc}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{OAc}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	$\text{HC}=\underset{\text{OAc}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{OAc}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}=\underset{\text{OAc}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	トリアセテート	分解物	その他 ^{c)}
1.	20	21	20	3	13	6	3	7
2.	6	5	23	3	10	6	11	19

a) は全アセテート生成物に占める割合 (%)

b), c) とともに表 3.7 の場合と同様の化合物である。

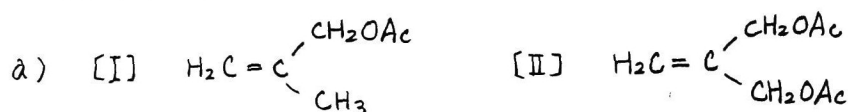
反応条件 ; I) 浴温度 ; 100 °C , $\text{cis-C}_4\text{H}_8\text{-Zn:AcOH:O}_2\text{:N}_2 = 75:20:5:0$
 150 °C , $= 20:15:15:50$ } SV ; 400 (hr⁻¹)

触媒 ; Pd 1.0wt% - KOAc 2wt% - Al₂O₃ [I] (1050 °C 焼成)

これに対して、イソブテンを気相法により種々の反応条件下で反応させた結果を表3-10に示す。

表3-10 イソブテンのオキシアセトキシ化反応の生成物

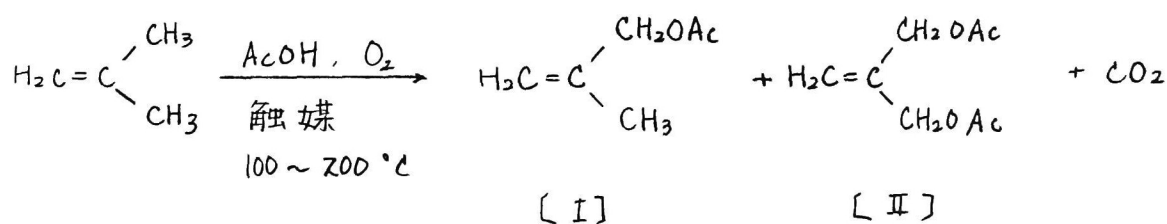
ガス組成				反応温度(°C)	生成速度(g/cat.l.hr) ^{a)}		選択率 ^{b)} (%)
iso-C ₄ H ₈	AcOH	O ₂	N ₂		[I]	[II]	
65	30	5	30	140	25	16	93
10	30	5	55	140	7	13	95
10	30	5	55	150	10	21	92
30	30	10	30	140	34	25	95
30	45	10	15	140	44	44	96



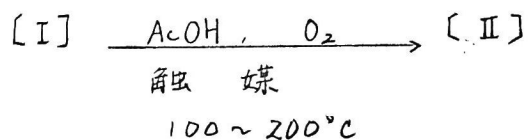
b) 選択率 ;
$$\frac{([I] + [II]) (\text{モル})}{([I] + [II] + \frac{1}{4} \text{CO}_2) (\text{モル})} \times 100 (\%)$$

触媒 Pd 0.5 wt% - KOAc 2 wt% - Al₂O₃ (1070°C焼成) (SV 400 hr⁻¹)

表3-10にみられるように、反応生成物分布は、反応条件により異なるが、主生成物は、2-メチレン-1-アセトキシプロパン(メタリルアセート) [I] と、2-メチレン-1,3-ジアセトキシプロパン [II] であり、その他に少量の炭酸ガスと微量のメタクロレインおよびトリアセートが生成した。



また、プロピレンのアセトキシ化反応の場合と同様に、イソブテン低分圧下の条件でも燃焼生成物は少なく、[I] および [II] が選択的に生成する。[I] にたいする [II] の割合は、イソブテンにたいし、酢酸分圧が高い場合および反応温度が高い場合に大きくなる。なお、[II] は [I] を経由して生成することは、[I] を触媒上に通じることにより別途確かめた。



したがって、これらのことより、本反応によって工業的な中間原料として興味深いと考えられる 2-メチレン-1,3-ジアセトキシプロパンを選択的に合成することが可能なことがわかる。

3.4 総括

本章では、著者らが開発した Pd-KOAc-Al₂O₃ 系の高活性触媒を用いることにより、気相法によるオレフィンのオキシアセトキシ化反応生成物の種類ならびに生成物分布について検討した。

その結果、従来の報告に述べられているように、エチレンから VAc が、また炭素数 3 以上のオレフィンからアリルアセテート類が選択的に生成することを確認した。

また、エチレンの場合に、水の共存下では、低温、高酢酸分圧の条件下でのみアセトアルデヒドが生成することを明らかにした。

ブテン類の内、ノルマルブテン-1 およびノルマルブテン-2 については、同一生成物が得られることを指摘した。また、ノルマルブテン類から 1,4-ジアセトキシブテン-2 が、イソブテンから 2-メチレン-1,3-ジアセトキシプロパンが、夫々生成することを見い出した。これらの化合物は、ポリエステル樹脂、ファインケミカル製品らの中間原料として工業的に重要な化合物であり、新しい合成方法として今後期待される。

第4章 ^{パラジウム触媒による}オレフィンのオキシアセトキシ化反応における 定常活性状態の反応条件の検討

4.1 緒言

一般に表面接触反応の反応機構を考察するには、まず、反応条件下において触媒表面が定常状態を保っているか否か、また反応条件の変化に対する触媒表面の状態変化が十分な可逆性をもって再現されるか否かを充分に検討する必要がある(88)。とくに本反応は、通常の酸化反応と異なり、オレフィンおよび酸素以外に酢酸も共存するため、触媒の表面組成は一層複雑となるので、上記の点はより綿密に考慮する必要がある。

本章では、本論文で用いたパラジウム-酢酸カリウム-焼成アルミナ触媒により、種々の反応条件下における触媒の安定性について検討した結果を述べる。さらに、触媒活性の劣化の原因についても若干の考察を加える。

4.2 実験

触媒の調製、反応装置および反応方法は2.2で述べたとおりである。

触媒表面上のパラジウムの凝集は、島津ARLエレクトロロニマイクロープローブX線アナライザー(EMX-2型)により、また、触媒表面上の付着物質は、日立製作所製赤外吸収スペクトル計(EPI-G₂)により、夫々観察した。

4.3 結果

4.3.1 エチレンのオキシアセトキシ化反応における 定常活性状態の反応条件の検討

4.3.1.1 酢酸分圧と触媒の安定性

Pd 1.5 wt % - KOAc 3 wt % - Al₂O₃触媒を用いて、エチレン：酢酸：酸素 = 80 : 10 : 10、反応温度100℃の条件で反応をおこなう。触媒活性の定常性を確かめた後、酸素分圧を10%に保ち、酢酸分圧を10%より40%(エチレン分圧80%→50%)に変化させた。その結果、触媒活性は、図4-1に示すように、経時的に著しく低下した。低下した活性は、酢酸分圧を10%にも

どすことにより、もとに回復した。

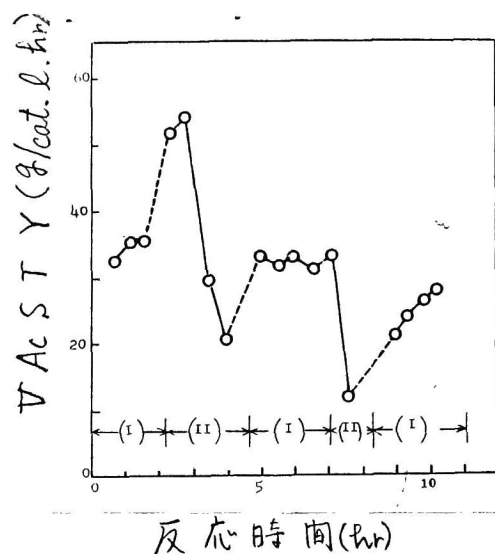


図 4-1 酢酸分圧と触媒の安定性 (短時間の反応)

触媒: Pd 1.5 wt% - K O Ac 3 wt% - Al_2O_3 (1070°C 焼成)

反応条件: SV: 1000 (hr⁻¹), $C_2H_4:O_2:AcOH = 80:10:10$ [I]

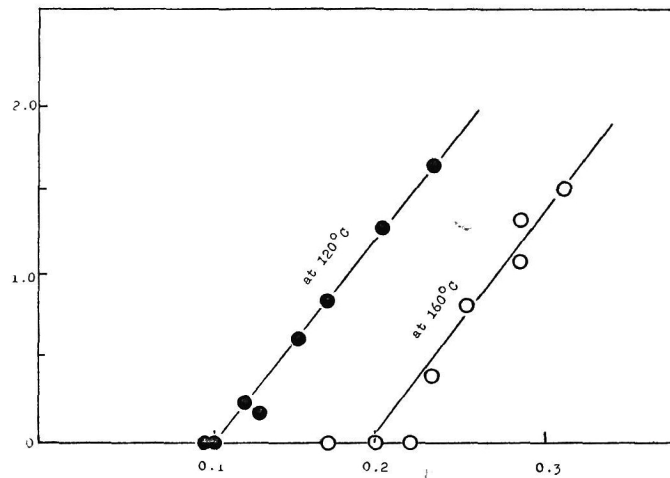
50:10:40 [II]

反応温度; 100°C

同様にして、酢酸分圧を 40% \rightleftharpoons 10% と変化させることにより、触媒活性は経時的かつ可逆的に変化(劣化 \rightleftharpoons 回復)した。

一方、加圧下において、酸素分圧を一定にし、酢酸分圧を種々変化させ、長時間(10 ~ 20 日)の反応での触媒活性の劣化速度を調べた。その結果を図 4-2 に示す。図 4-2 より明らかのように、触媒の活性は、酢酸の絶対分圧に関係し、酢酸の絶対分圧が大きいほど活性の低下は大きい。低下のおこらない酢酸分圧範囲は、反応温度 120°C で 0.1 atm 以下、160°C で 0.20 atm 以下であり、活性の低下は、低温においてとくに大きかった。このように長時間反応させ、低下した触媒では、酢酸分圧を低くして反応させても活性は回復しなかった。反応後の触媒を X 線マイクロアナライザーで調べた結果、図 4-3 に示すように、活性劣化の大きい触媒では、パラジウムが著しく凝集していた。

活性の低下度 $\left(\frac{\Delta \text{STY (g/cat. l. hr)}}{\text{日}} \right)$



酢酸分圧 (atm)

図 4-2 酢酸分圧と触媒の安定性

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al_2O_3 (1070°C 焼成)

反応条件: $p_{\text{C}_2\text{H}_4} + p_{\text{AcOH}} + p_{\text{O}_2} = 1 \sim 7 \text{ (atm)}$

p_{O_2} : 0.08 ~ 0.10 (atm) (120°C)

0.15 ~ 0.20 (atm) (160°C)

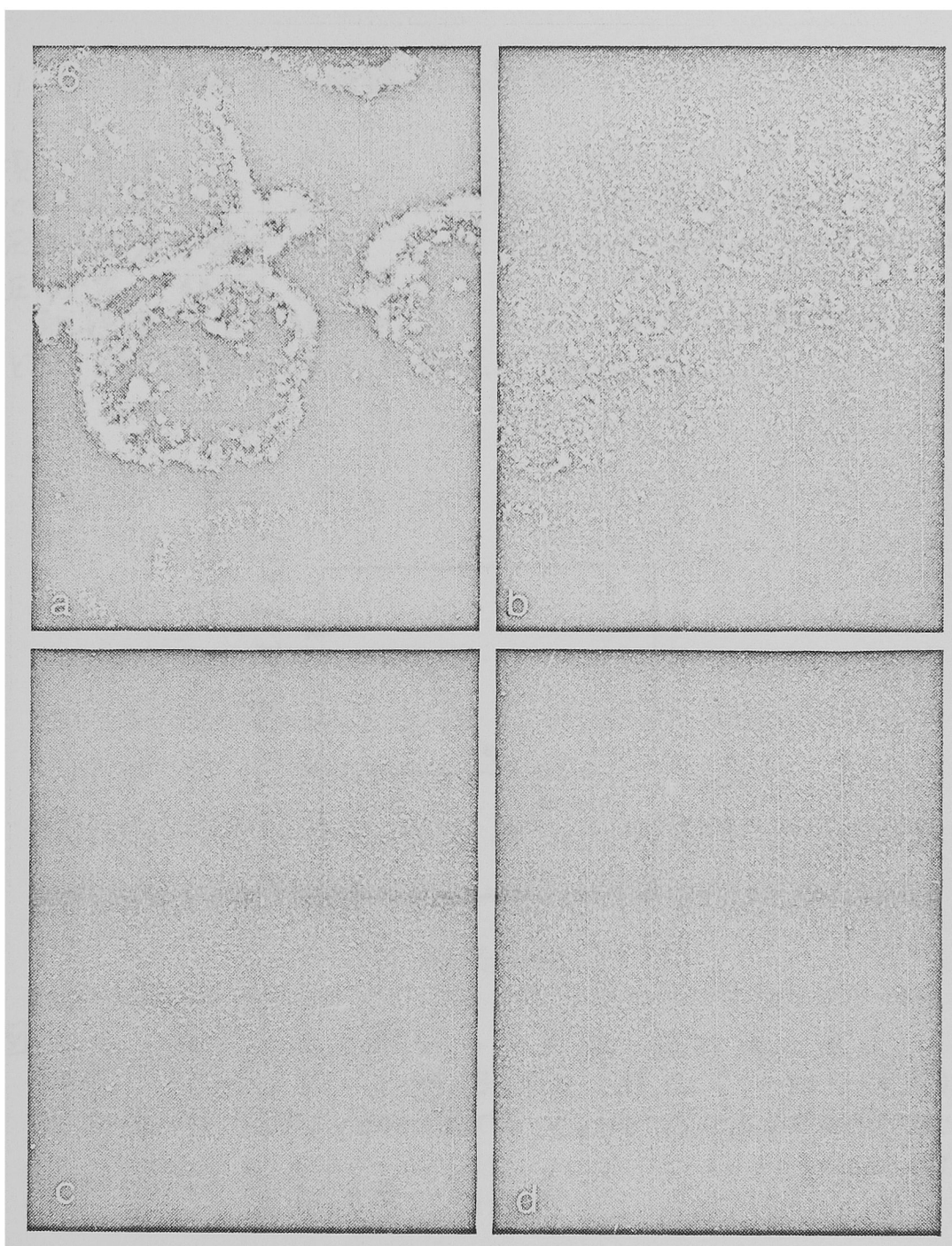


図4-3 反応後の触媒の特性X線像

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al_2O_3 (1070°C 焼成)
 反応条件: SV; 1000 (hr^{-1}), 触媒片平均温度; 160°C

触媒	全圧(atm)	C_2H_4 : O_2 : AcOH, 反応日数			
(a)	5	85	5	10	12
(b)	6	89	5	6	15
(c)	5	90	5	5	20
(d)	反応前				

4.3.1.2 酸素分圧と触媒の安定性

前項と同様に、エチレン：酸素：酢酸 = 75:10:15, 反応温度 110℃ で反応をおこなない、触媒活性の定常性を確かめた後、酢酸分圧を 15% に保ったまま、酸素分圧を 10% から 19% (エチレン分圧 75% → 66%) に変化させた。その結果、図 4-4 に示すように触媒活性は経時的に低下した。ついで酸素分圧を 10% にもどすと、活性はもとに回復した。

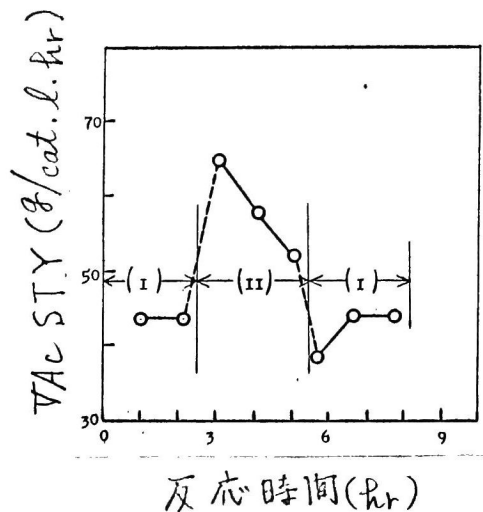


図 4-4 酸素分圧と触媒の安定性(短時間の反応)

触媒: Pd 1.5 wt% - KOAc 3 wt% - Al₂O₃ (1070℃ 焼成)

反応条件: SV; 1000 (hr⁻¹), C₂H₄:O₂:AcOH = 75:10:15 [I]
= 66:19:15 [II]

反応温度; 110℃

これにたいして、長時間の反応では、低下した触媒は、酢酸分圧の場合と同様、酸素分圧を低くしても、活性は回復しなかった(図 4-5)。また、反応後の触媒表面にはパラジウムが著しく凝集していた。

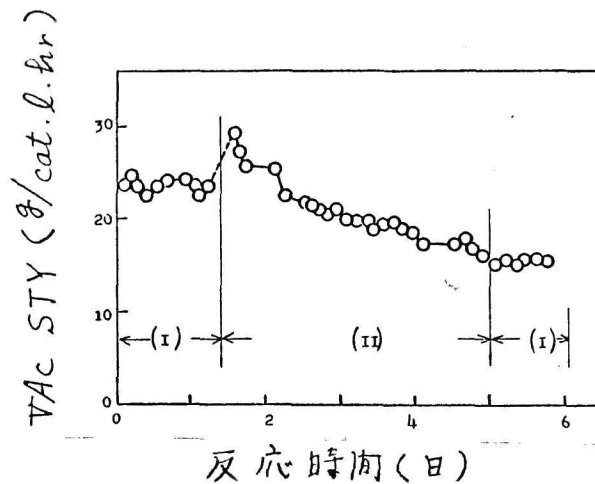


図4-5 酸素分圧と触媒の安定性(長時間の反応)

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al_2O_3 (1070°C 焼成)

反応条件: ST; 1000 (hr⁻¹),

$C_2H_4:O_2:AcOH = 80:10:10$ (I)

$= 71:19:10$ (II)

反応温度; 120°C

4.3.1.3 酢酸カリウム添加量と触媒の安定性

触媒に添加する酢酸カリウムの量が5 wt%と1 wt%の場合について、全圧; 5気圧、エチレン:酸素:酢酸 = 75:5:20, 反応温度140°Cでの酢酸高分圧下の条件で、夫々の触媒の活性を調べた。その結果、図4-6に示すように、酢酸カリウムが、1 wt%では著しい活性の低下が認められるのに対し、5 wt%の場合には、劣化速度は小さかった。

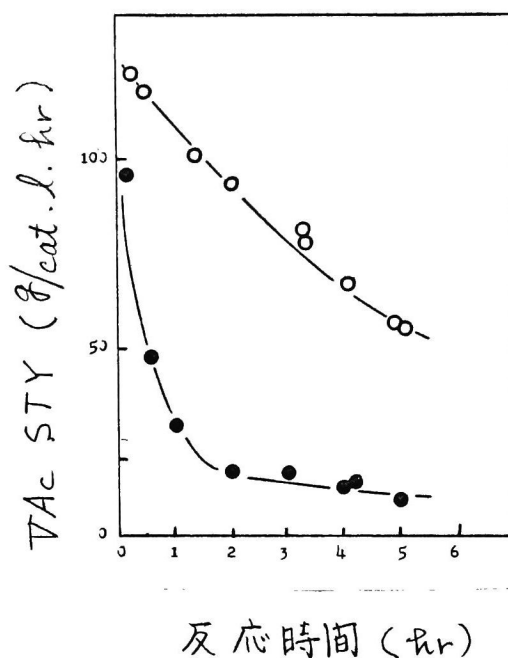


図 4-6 酢酸カリウム添加の、
触媒の安定性におよぼす影響

酢酸カリウム添加量：○；5 wt%，●；1 wt% (対担体)
 触媒：Pd 1.0 wt% - KOAc - Al_2O_3 (1300°C × 3 hrs 焼成)
 反応条件：5 atm, $C_2H_4 : AcOH : O_2 = 75 : 20 : 5$,
 $SV ; 2000 (hr^{-1})$
 反応温度；140°C

4.3.2 プロピレンならびにブテンのオキシアセトキシ化 反応における定常活性状態の反応条件の検討

4.3.2.1 オレフィン分圧と触媒の安定性

プロピレンのオキシアセトキシ化反応において、プロピレン分圧を変えて触媒活性の経時変化を調べた。その結果を図 4-7 に示す。

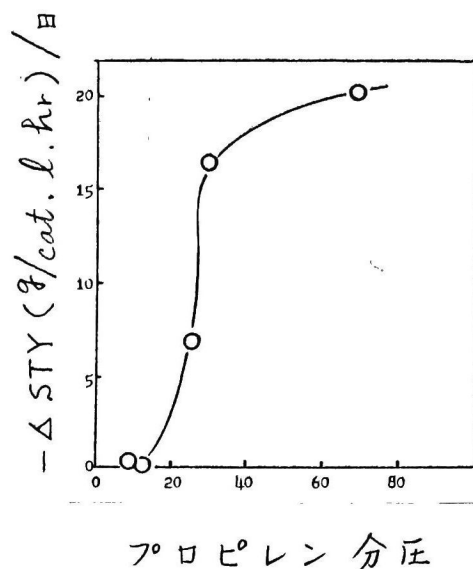


図 4-7 プロピレン分圧と活性の劣化速度

触媒 : Pd 0.5 wt% - KOAc 2 wt% - Al_2O_3 (1300°C 焼成)

反応条件 : ST; 500 (hr^{-1}), $(C_3H_6 + N_2) : AcOH : O_2 = 80 : 10 : 10$,
反応温度 150°C, 7 日間反応

図 4-7 から明らかなように、プロピレンの反応では、エチレンの反応の場合と異なり、プロピレン分圧が高いほど、活性の低下は著しくなる、とくに、プロピレン分圧が 20~30% で活性の低下は急激に大きくなる。功刀らも、パラジウム-γアルミナ系触媒で同様の結果を得ている(38)。これにたいして、低プロピレン分圧、高酢酸分圧下では長期間安定であった。一方、ノルマルブテンおよびイソブテンの反応の場合においても同様の結果が得られた。エチレンの場合、活性の低下した触媒ではパラジウムの凝集が顕著に認められたが、プロピレンならびにブテンの場合には、パラジウムの凝集は全く認められなかった。一方、低下した触媒は、みかけ上茶褐色であり(少なくとも部分的に)この点はエチレンの場合と対照的である。

イソブテンの反応において、劣化した触媒を十分に水洗した後乾燥し、200~300°C で酸素を通じたところ、図 4-8 に示すように、炭酸カスの生成が顕著に認められ、触媒の表面の色も反応前の触媒のそれと一致した。

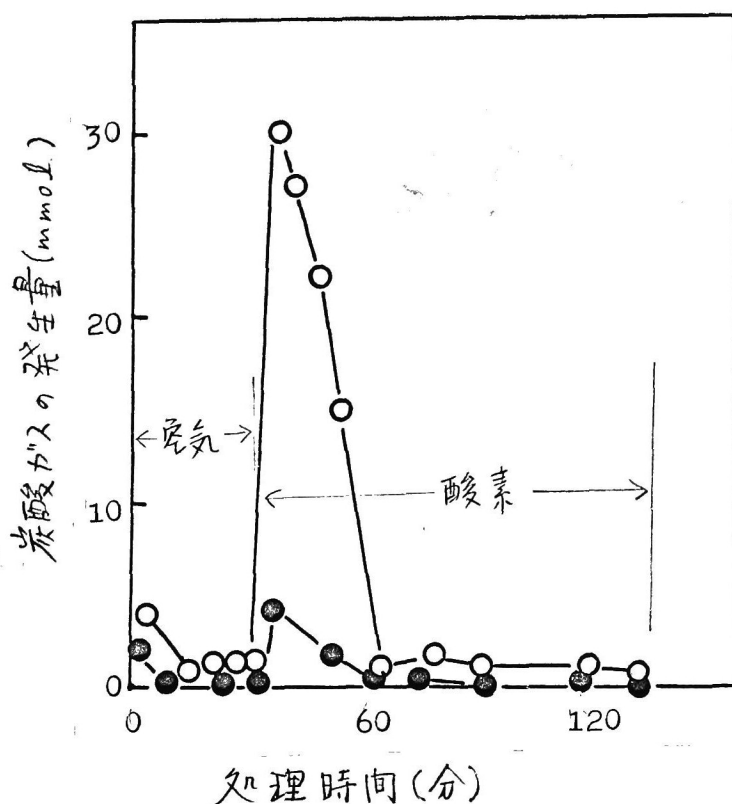


図 4-8 反応後の触媒の、酸素処理による炭酸ガスの生成

○ ; 劣化の大きい触媒.

● ; 劣化のほとんどない触媒.

処理条件 ; 空気および酸素 ; 250°C

反応条件 ; iso-C₄H₈ : AcOH : O₂ : N₂ 温度 反応日数

○ 70 20 10 0 120°C 7

● 10 20 10 60 120°C 4

触媒 : Pd 1.0 wt% - KOAc 2 wt% - Al₂O₃ (1300°C 焼成)

このことは低下した触媒表面上に有機物質が付着していることを示唆している。この付着物質は、通常の有機溶媒には溶けず、DMSO および DMF にはわずかに溶けるのみであった。しかしアルカリ溶液には容易に溶ける(39)。アルカリ洗浄後の

触媒を充分に水洗した後，通常の方法で酢酸カリウムを含浸させた触媒の活性は，劣化前とほとんど変わらなかった。一方，抽出後のアルカリ溶液にエチルエーテルを加えてさらに抽出し，エーテル留出後，得られた粘稠物質の赤外吸収スペクトルは，図4-9に示すように，長鎖メチレン(2930 cm^{-1})およびカルボニル基の存在が認められる。

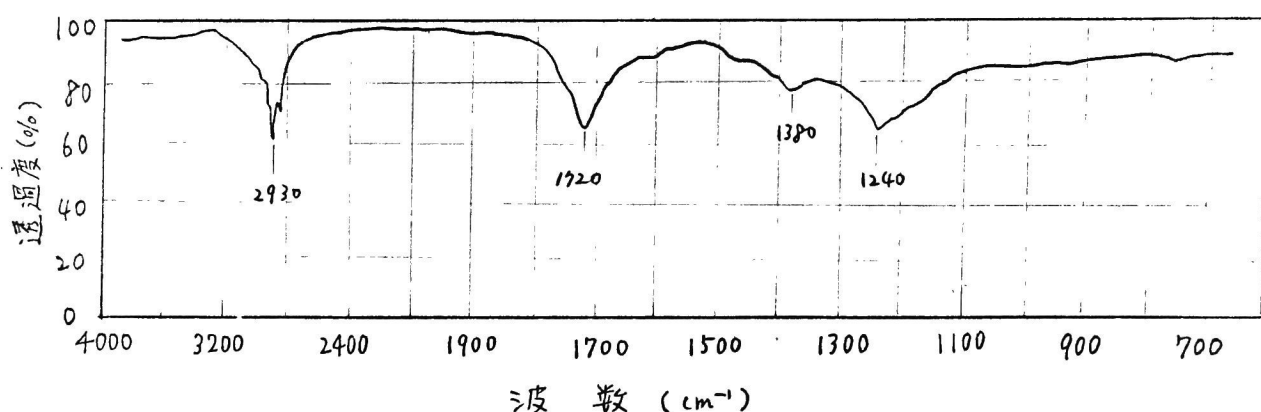


図4-9 触媒付着物質の赤外吸収スペクトル

試料；反応後の触媒を1N-アルカリ水溶液で処理し，抽出された茶褐色物質を再びエーテルで抽出し，乾燥したもの。

赤外吸収スペクトル測定条件；NaCl板に試料を塗布，常温。

触媒の付着物質について，ジアセテートおよびトリアセテートの高沸臭生成物も考えられるが，イソブテン低分圧下の反応では，これらの生成物が多いにもかかわらず活性の低下が小さいことから，これらの生成物による被毒ではないと考えられる。一方，メタクロレインを含む窒素と酸素の混合ガスを，メタクロレイン：酸素：窒素 = 20：5：75，反応温度 120°C の条件で触媒上を通過させると，触媒は茶褐色に変色した。これを老と同様の操作でアルカリ液で抽出後エーテルで再び抽出したものの赤外吸収スペクトルを調べた結果，図4-9と同様のスペクトルが得られた。さらに，イソブテンの反応に，メタクロレインを1%添加しても，図4-10に示すように，活性の著しい低下

を示した。プロピレンの反応においても、アクロレインを添加することにより、イソブテンの場合と同様に活性は著しく低下した。これらの事実より、本反応における活性の低下は、反応中に生成した微量の不飽和アルデヒドによるものと考えられる。

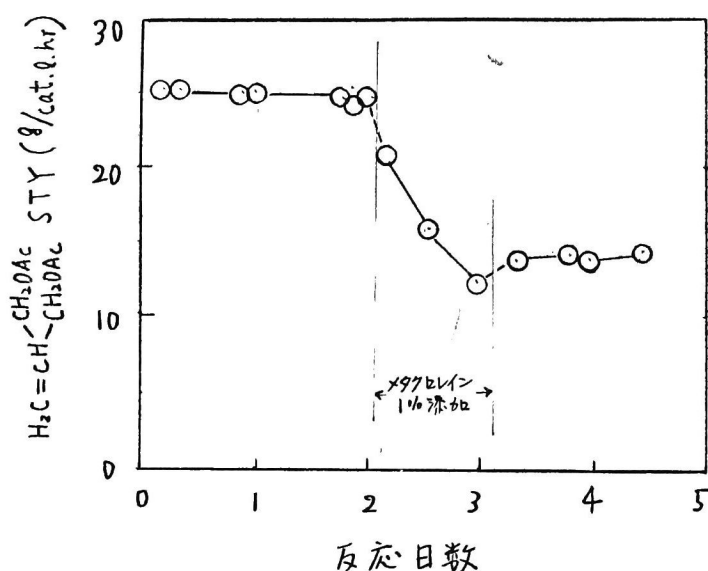


図4-10 不飽和アルデヒド添加の影響

触媒 ; Pd 0.6 wt% - KOAc 2 wt% - Al_2O_3 (1300°C 焼成)

反応条件 ; $iso C_4H_8 : AcOH : O_2 : N_2 = 30 : 30 : 5 : 35$

(メタアクリン未添加)

反応温度 ; 140°C, SV ; 1000 (hr⁻¹)

4.3.2.2 水添加の影響

一般にアルデヒド類の合成反応において、反応ガスに水を添加するとアルデヒド類の脱着が促進されて活性が増大することはよく知られている(89)。こゝではイソブテンのオキシアセトキシ化反応において水を添加した場合の効果について調べた。結果を図4-11に示す。

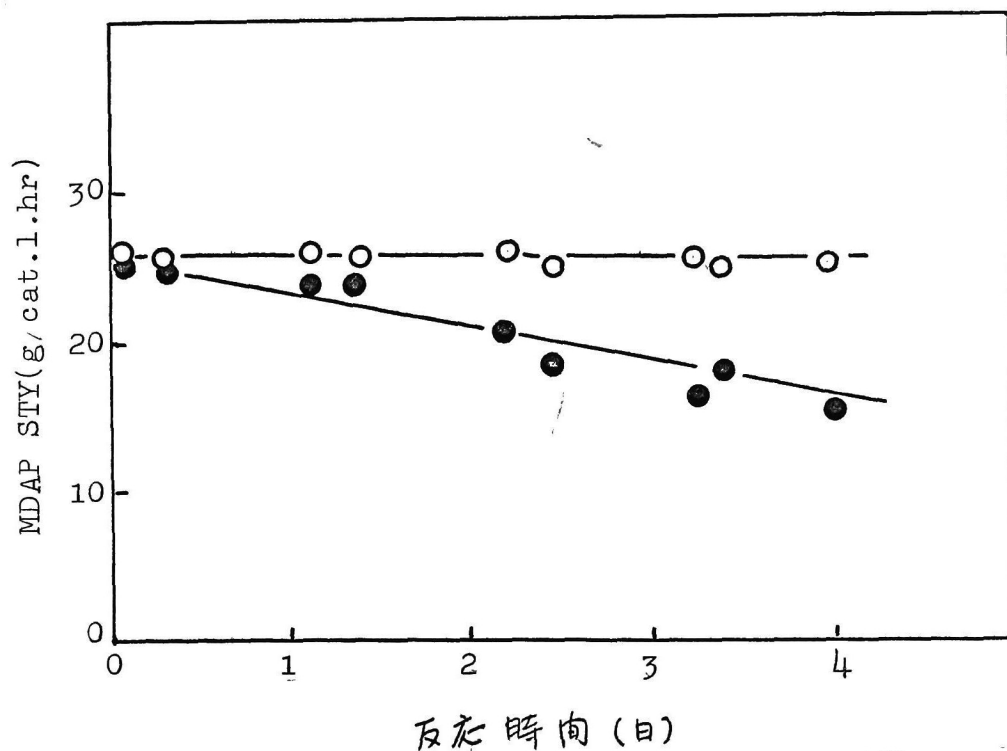


図 4-11 水共存の効果

反応条件

$\text{iso C}_4\text{H}_8 : \text{AcOH} : \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2$

● ; 水未添加 30 30 5 0 35

○ ; 水添加 30 30 5 25 10

反応温度 ; 140°C , $\text{SV} ; 1000 (\text{hr}^{-1})$

触媒 ; $\text{Pd } 0.6 \text{ wt\%} - \text{KOAc } 2 \text{ wt\%} - \text{Al}_2\text{O}_3 (1300^\circ\text{C 焼成})$

図 4-11 にみられるように、水を 25% 共存させた場合、初期活性は変わらないが、水を系内に添加しない場合には活性は経時的に低下するのに対し、水を共存させた場合には活性は長時間安定に維持された。

4.4 総括

1 定常活性状態を維持する反応条件

触媒 (Pd-KOAc 2~3 wt% - Al₂O₃) によるオレフィンのオキシアセトキシ化反応に関し、各種反応条件において、長期 (20 日間以上) にわたって反応させた場合の結果を下表に統括する。表中、活性劣化の大小は、VAc または酢酸アリル生成活性 (STY (g/cat.l.hr)) の 1 日当りの減少量で示され、VAc または酢酸アリル選択率が一定の状態での経時的かつ不可逆的な活性の低下を表わしている。表 4-1

反応の種類	Exp No	反 応 条 件							活性劣化の大きさ ($\Delta g/cat.l.hr/b$)	アセト選択率 (%)		
		温度 (°C)	全圧 (atm)	(C_2H_4) (atm) (%)	AcOH (atm)	O ₂ (atm)	$\left(\frac{AcOH}{O_2}\right)\left(\frac{C_2H_4}{O_2}\right)\left(\frac{C_2H_4}{AcOH}\right)$					
エテン	1	120	1	0.80	0.10	0.10	1.0	8.0	8.0	0	95	
	2			0.85	0.05	0.10	0.5	17.0	8.5	0	87	
	3			0.85	0.10	0.05	2.0	8.0	17.0	0	96	
	4			0.70	0.20	0.10	2.0	3.5	7.0	1.4	96	
	5			0.71	0.10	0.19	0.53	7.1	3.7	3.5	83	
	6	120	5	4.8	96	0.10	0.10	1.0	48	48	0	96
	7			2.0	40	0.10	0.10	1.0	20	20	0	95
	8			0.8	10	0.10	0.10	1.0	8	8	0.15	92
	9			2.8	93	0.12	0.08	1.5	23	35	0.25	96
	10			4.75	95	0.15	0.10	1.5	32	47.5	0.70	97
	11			2.74	92	0.18	0.08	2.2	15	34	0.82	97
	12			2.69	90	0.21	0.10	2.1	13	27	1.3	98
	13			4.69	94	0.23	0.08	2.9	20	59	1.7	98~99
	14	160	5	4.70	94	0.10	0.20	0.5	47	24	0	81
	15			4.60	92	0.20	0.20	1.0	23	23	0	90
	16			4.50	94	0.20	0.10	2.0	24	47	0	95
	17			2.62	84	0.23	0.15	1.5	11	18	0.30	91
	18			4.52	90	0.28	0.20	1.4	16	23	0.98	93
	19			6.52	93	0.28	0.20	1.4	23	33	1.20	93
	20			4.48	90	0.32	0.20	1.6	14	22	1.34	95
7-オテン	21	120	1	0.16	0.10	0.10	1.0	1.6	1.6	0	94	
	22			0.16	0.23	0.15	1.5	0.7	1.1	0	96	
	23			0.30	0.10	0.10	1.0	3.0	3.0	15	95	
	24			0.70	0.10	0.10	1.0	7.0	7.0	20	95~96	

(Exp. 6~8 は窒素希釈)

表4-1より、工業化条件の水準に達する、安定な活性を維持する条件は、エチレンの反応の場合、全圧3~5 atm、エチレン過剰、酢酸 0.20 atm、酸素 0.10~0.20 atm、160°Cの条件である。これにたいし、活性の劣化は、低反応温度、酢酸および酸素の絶対分圧が大きい条件において顕著におこる。

プロピレンの反応では、常圧、酢酸10~25%、酸素10~15%で、プロピレン16%以下(120°C)で定常活性が維持される。活性の劣化は、プロピレン分圧が大きいほど大きく、エチレンの反応の場合と対照的である。

2 非定常反応抑制のおこる反応条件範囲

エチレン過剰の条件下、酢酸および酸素10%で定常活性が維持される状態から、酢酸または酸素を上記20%以上に高めた場合、分圧にかいた活性の応答を示すが、非定常的な活性の低下がおこり、むしろの定常活性よりも低下する。反応の経過時間が短い場合(数時間)には、酢酸および酸素をむしろの分圧にもいすことでより、1~2時間後にむしろの定常活性が復元されるが、長期(数日)にわたって反応させると、上記のような不可逆的な劣化に至る。

3 活性劣化に至る反応条件

この活性劣化をおこす反応条件をさらに詳細にみると、表4-1のように、酢酸分圧について、120°Cでは、酢酸分圧0.10 atmより大で、160°Cでは、酢酸0.20 atmより大で活性の劣化がおこり、その大きさは酢酸の絶対分圧に比例する。

酸素分圧についても同様に、120°Cでは0.10 atmより大で、160°Cでは0.20 atmより大で、酸素分圧に比例して活性の劣化がおこり、その大きさは酢酸分圧の場合のほぼ2.5倍に相当する。

オレフィン分圧については、上記のように、エチレンの反応の場合、エチレン低分圧下において活性劣化がおこるのにたいし、プロピレンの反応では、プロピレン低分圧(<16%)において、定常活性が維持され、高分圧下(>20%)で、顕著な活性の劣化がおこる。

酢酸カリウムの添加量について、エチレンの反応の場合、酢酸および酸素高分圧下における活性劣化の著しい反応条件で、酢酸カリウム1wt%添加した活性劣化の大きさは、5wt%添加した場合の4倍であることから、活性の劣化は、酢酸カリウムの添加量が小さいほど大になることが示される。これにたいし、プロピレンの反応では、活性劣化にたいする酢酸カリウムの影

要は認められない。

以上、エチレンの反応の場合に、活性の劣化した触媒の表面上にはパラジウムの凝集が認められ、かつ、パラジウムの凝集は活性劣化の大きい触媒ほど著しかったことから、エチレンの反応の場合における上記の不可逆的な活性劣化の原因は、反応中におけるパラジウムの凝集によるものと結論される。これにたいし、プロピレンの反応の場合には、活性の劣化した触媒表面上において、パラジウムの凝集は全く認められない。

4 不飽和アルテヒドによる触媒の被毒

本触媒によるオレフィンのアセトキシ化反応において、反応系中に不飽和アルテヒド(アクリレイン、メタクロレイン、クロトンアルテヒド等)が共存すると、活性の劣化がおこる。活性の劣化した触媒は、これを加熱処理(250°Cで酸素処理)し再還元するか、またはアルカリ性水溶液で洗滌し、水洗後、アルカリ金属酢酸塩を再添加することにより、賦活される。したがって、この劣化は、触媒の被毒とみなせる。

プロピレンならびにブテンの反応では、不飽和アルテヒドが生成すること(3.3.2)、反応系中に水を10~30%共存させることにより活性の低下が抑制されることおよび活性の劣化した触媒は、上記と同様の処理により賦活されることから、活性低下の主要原因は、生成する不飽和アルテヒドによるものと結論される。

第5章 パラジウム触媒によるオレフィンのオキシアセトキシ 化反応に関する気固流通接触反応の速度論的検討

5.1 緒言

オレフィンの気相接触流通オキシアセトキシ化反応に関する在
来の速度論的研究例として、功刀ら(40, 41) および Samanos ら
(44) の報告がある。功刀らは $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 系触媒を用い、エチレンお
よびプロピレンの反応において、また Samanos らは Pd-NaOAc
- SiO_2 系触媒を用い、エチレンの反応において、夫々オレフィン
、酢酸、酸素の反応次数を求め、これより総括反応速度式を誘
導している。エチレンの反応の場合について両者の結果を比較
すると、表5-1のようになる。表5-1にみられるように、両者
ともにほぼ同じ反応条件にもかかわらず報告者によって反応が
スの反応次数が異なっており、これより誘導された速度式もま
た夫々に異なっている。すなわち、功刀らの実験では、 VAc の
生成速度は酢酸に關し1次、エチレンに關し0.5次であるの
に、Samanos らの実験では酢酸に關し0次、エチレンに關
し1次となっている。功刀らの用いた触媒ではアルカリ金属の
酢酸塩が添加されていないのに対し、Samanos らの場合には
酢酸ナトリウムが多量添加されていることから、反応次数の
相異は、アルカリ金属酢酸塩の添加の有無と密接な関係がある
ものを推定される。実際(2.1)にも述べたように、アルカリ金属
酢酸塩の添加が本反応の生成速度を増大させることはよく知ら
れており(23)、この意味から、アルカリ金属酢酸塩の作用を明
らかにすることは、オレフィンのオキシアセトキシ化の反応機構
を論じる上に重要であることがわかる。

本章では前章において使用したと同様の触媒($\text{Pd-KOAc-Al}_2\text{O}_3$ 系)
を用い、まず、エチレンの反応において VAc の生成速度におよ
ぼすアルカリ金属酢酸塩の添加の影響について定量的に検討し
、つぎに酢酸カリウムを添加した触媒について、エチレンの反
応(但しエチレン高分圧下)およびプロピレンの反応において、ア
セト生成物にたいする各反応ガスの反応次数を求め、功刀
らおよび Samanos らの結果と比較し、検討する。さらに、エチ
レンとプロピレンの共アセトキシ化反応をおこなわせ、こ
れにより、エチレンとプロピレンとの反応性の差異についても検討
する。

表 5-1 パラジウム触媒，エチレンのオキシ化による
酢酸ビニル生成に関する速度論的研究

報告者	触媒	温度	ガス組成 C ₂ H ₄ O ₂ A _c OH	速度式	反応次数 C ₂ H ₄ O ₂ A _c OH	文献
功刀ら	Pd 0-5wt% - δ Al ₂ O ₃	115°C	10 ~8 8 ~40 ~30 ~42 (%)	$\frac{k p_{C_2H_4} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} p_{A_cOH}}{(1 + K_1 p_{C_2H_4} + (K_2 p_{O_2})^{\frac{1}{2}})^2}$	0.5 0.3 1.0 ↓ 真	40
Samanos ら	Pd 2.0wt% - NaOAc 15wt% - SiO ₂	140°C	5 5 ~70 ~15 ~35 (%)	$\frac{k_3 [Pd] K_2 k_1 p_{O_2} p_{C_2H_4} [A_cO]^{\ominus}}{(\frac{k_2}{K_2} - k_{-2}) K_2 [A_cO]^{\ominus} + k_1 p_{O_2} + k_1 K_2 p_{O_2} [A_cO]^{\ominus}}$	1.0 1.0 ↓ 0.5	44

5.2 実験

触媒の調製，反応方法ともに(4.2.2)と全く同様にしておこなった。

5.3 結果

5.3.1 エチレンのオキシアセトキシ化反応の速度論的検討

5.3.1.1 アルカリ金属酢酸塩添加の影響

アルミナに担持させたパラジウム触媒に，助触媒として種々の金属酢酸塩をパラジウム原子にたいし2モル倍量含浸させた場合の触媒活性を表5-2に示す。

表5.2 金属酢酸塩の添加効果

金属イオン	VAc STY (g/cat.l.hr)
Cs ⁺	26
Rb ⁺	25
K ⁺	25
Na ⁺	19
Li ⁺	15
Cu ⁺	5
Ba ⁺⁺	5
Mg ⁺⁺	3
Zn ⁺⁺	15
未添加	3

触媒：Pd 1.0 wt% - Al₂O₃ (900°C焼成)，金属イオン，金属/パラジウム = 2 (モル/モル)
 反応条件：SV 600 hr⁻¹，C₂H₄:O₂:AcOH = 80:10:10，
 浴温度；120°C

触媒活性は、アルカリ金属の酢酸塩の場合とくにイオン半径の大きいセシウム、ルビジウム、カリウムの酢酸塩において顕著に高い。金属塩未添加の場合でも活性は認められるが、酢酸セシウムを添加した場合の10%程度であった。アルカリ土金属塩では添加効果はほとんど認められなかった。これにたいして、酢酸亜鉛は、酢酸カリウムと同程度の効果を示した。

つぎに、酢酸カリウムを添加した触媒について、酢酸カリウムの添加量とVAc生成速度との関係について調べた。その結果を図5-1に示す。こゝで、VAc生成速度とは、常圧、エチレン過剰下、120°Cの条件における、酢酸、酸素の変化率が8%以下の

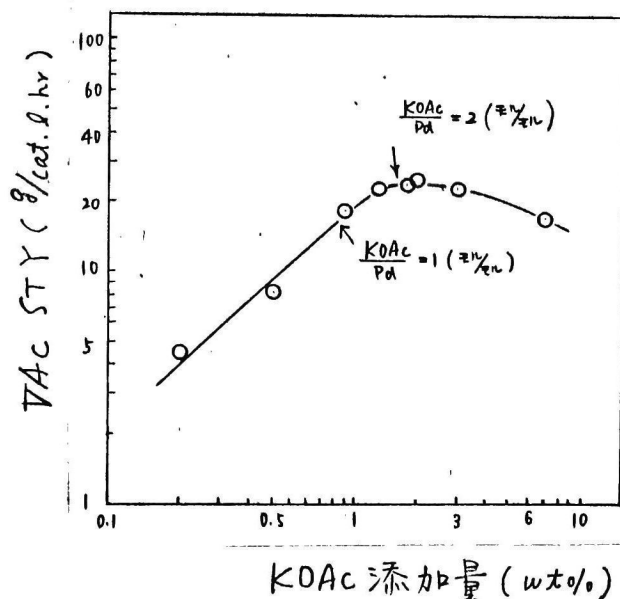


図5-1 酢酸カリウム添加量の影響

触媒: Pd 1.0 wt% - Al_2O_3 (900°C 焼成)
 反応条件: 5V; 800 (hr⁻¹), 浴温度; 120°C.
 $C_2H_4 : O_2 : AcOH = 80 : 10 : 10$.

範囲でのVAc生成の種分反応速度(g/cat.l.hr)であり、この反応条件下では、反応生成物(VAc, CO_2 , H_2O)による反応抑制は認められず、これがあらかじめ確かめられている。

図 5-1 にみられるように, VAc の生成速度は, 酢酸カリウム添加量が 1 wt% までは酢酸カリウムの濃度に関し 1 次であるが, 酢酸カリウムが 2 wt% を 0 次となり, それ以上では負の次数となる。また, VAc の生成速度が酢酸カリウムの濃度に 1 次的に比例する限界範囲 (KOAc/Pd) のモル比はほぼ 1 である。

Samanos らも, Pd-SiO₂ 系触媒を用い, 酢酸ナトリウムについてその添加量と VAc の生成速度との関係を調べており (44), 著者らの場合と同様, VAc の生成速度は, 酢酸ナトリウムの濃度に関し 1 → 0 次に変化するという結果を得ている。

5.3.1.2 VAc 生成速度にたいする エチレンおよび酢酸の反応次数

(4.2.3.2) で述べたように, 燃焼反応が少ないエチレン高分圧下の条件で, エチレン分圧ならびに酢酸分圧と VAc 生成速度との関係について調べた。なお, 各測定は, 酢酸および酸素ともに低変化率 (< 20%) の範囲で測定した。また, この実験範囲内の条件では, 分圧および反応時間にたいし測定は可逆的であることも先じめ確かめた。

エチレンの反応次数

全圧 5.23 atm, 酸素 0.12 atm (2.3%), 酢酸 0.11 atm (2.1%), エチレン 0.8 ~ 5.0 atm, 反応温度 120°C の反応条件下において, VAc 生成速度に対するエチレンの反応次数は, 図 5-2 に示すように, 0.5 次 (エチレン, 15.4%) → 0 次 (エチレン, 80%) → -0.2 次 (エチレン, 95.3%) に変化した。

酢酸の反応次数

全圧 3.0 atm, エチレン 2.2 atm, 反応温度 120°C の反応条件下で, 酸素分圧が 3.0% と 6.5% の夫々について, 酢酸分圧を 0. ~ 24% に変化させたとき, VAc 生成速度に対する酢酸の反応次数は, 図 5-3 に示すように, 1.0 次 → 0 次 → -1.0 次に変化した。0 次のときの酢酸分圧は, 酸素分圧 3.0% では 7%, 酸素分圧 6.5% では 12% であった。

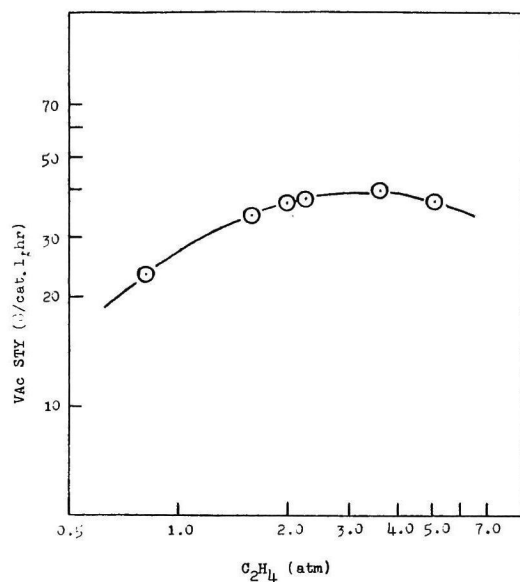


图 5.2 エチレン分圧とVAc生成速度

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al_2O_3 (900°C 焼成)
 反応条件: 全圧 5.23 (atm), O_2 ; 0.12 (atm),
 $AcOH$; 0.11 (atm), N_2 希釈, SV 1000 (hr^{-1})
 反応温度; 120°C

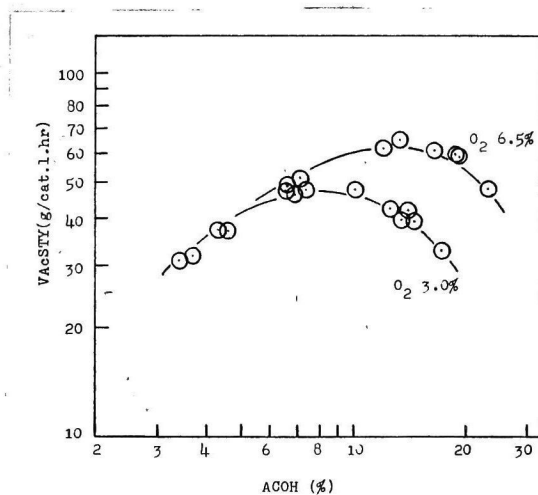


图 5.3 酢酸分圧とVAc生成速度

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al_2O_3 (900°C 焼成)
 反応条件: 全圧; 3.0 (atm), C_2H_4 ; 2.2 (atm), N_2 希釈,
 SV ; 1000 (hr^{-1}), 反応温度; 120°C

5.3.1.3 ^{検証} 反応速度式

図 5-2 と 図 5-3 の実験値を満足させる式として，次式を得た

$$R_{VAc} = \frac{12194 p_{C_2H_4} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} p_{AcOH}}{(1 + 0.93 p_{C_2H_4} + 2.51 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} + 11.9 p_{AcOH})^2} \quad (g/cat.l.hr)$$

標準偏差 3.7 (g/cat.l.hr)

5.3.2 プロピレンのオキシアセトキシ化反応における 速度論的検討

プロピレンのオキシアセトキシ化反応において，功刀らは， $Pd-\gamma Al_2O_3$ 触媒を用い酢酸アリルの生成速度にたいする酢酸，プロピレンおよび酸素の反応次数を求め，次式に示すように，エチレンの場合と同様の速度式を得ている。

$$R_{AAc} = \frac{k p_{AcOH} p_{C_3H_6} (p_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{C_3H_6} p_{C_3H_6} + (K_{O_2} p_{O_2})^{\frac{1}{2}})^2}$$

各反応ガスの反応次数に關し，功刀らの実験結果と著者らの実験結果 ($Pd-KOAc-Al_2O_3$ 系触媒) とを比較して，表 5-3 に示す。

5.3.3 エチレンとプロピレンの共オキシアセトキシ化反応

エチレンとプロピレンの混合ガスを， $C_2H_4 : C_3H_6 : AcOH : O_2 = 75 : 5 : 10 : 10$ ，反応温度 $120^\circ C$ の反応条件下で反応させた結果，エチレン分圧がプロピレン分圧の 15 倍あるにもかかわらず，生成物は酢酸アリルと少量の炭酸ガスのみで，VAc は全く生成しなかった。すなわち，プロピレンの反応性は，エチレンと比べて著しく大きいことがわかる。

表 5-3 プロピレンのオキシアセトキシ化による
酢酸アリル生成に関する速度論的研究例

報告者	触媒	反応ガスの反応次数					文献
		AcOH	C ₃ H ₆	O ₂	温度 (°C)	W/F (cat·g _{red} ² /mol)	
エカワら	Pd 0.5 wt % -γ-Al ₂ O ₃	1.0 (PA 13~50%) Pp 29% Po 24%	1.0 (Pp < 5%) ↓ 0.3 (Pp ~ 50%) PA 29% Po 24%	0.5 (Po 3~25%) PA 29% Pp 29%	135	100	41
著者ら	Pd 0.5 wt % KOAc 2 wt % -γ-Al ₂ O ₃	1.0 (PA ~ 7%) ↓ 0 (PA > 15%) Pp 10% Po 10% PA 5~25%	1.0 (Pp < 5%) ↓ 0 (Pp 30~70%) PA 10% Po 10% Pp 10~70%	0.5 (Po 4~12%) PA 10% Po 10%	120	11	—

Po; 酸素の分圧, PA; 酢酸の分圧, Pp; プロピレンの分圧,

5.3.3 エチレンとプロピレンの酢酸アシ化反応

エチレンとプロピレンの混合ガスを、 $C_2H_4 : C_3H_6 : AcOH = O_2 = 5 : 5 : 10 : 10$, 反応温度 $120^\circ C$ の反応条件下で反応させた結果、エチレン分圧がプロピレン分圧の1.5倍あるにもかかわらず、生成物は酢酸アリルと少量の炭酸ガスのみで、VAcは全く生成しなかった。すなわち、プロピレンの反応性は、エチレンと比べて著しく大きいことがわかる。

5.4 総括

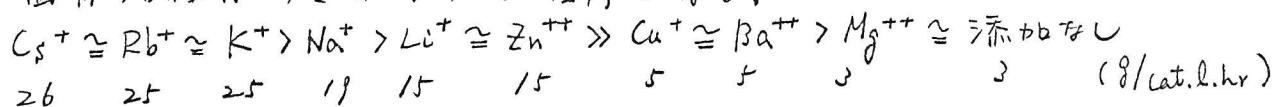
1 アルカリ金属酢酸塩共存の速度論的意義

酢酸カリウムを θ アルミナ担体に担持させることにより、VAc 生成の固有活性は、酢酸カリウムの添加量が担体にたいし1.0 wt%まで1次比例し、1.8~3 wt%で0次比例の最大値に達し、以後wt%まで徐々に低下する。このアルカリ金属酢酸塩による促進効果は、最大値において、酢酸カリウムを添加しない場合の8倍であるが、VAcの選択率を補正すると、エチレンの變化率で7.5倍、酸系の変化率で5倍となる。

VAc生成の固有活性が最大となる酢酸カリウムの添加量は、 $KOAc$ (モル) : Pd (グラム原子) = 2:1 に対応するが、 θ アルミナ凝集(本融媒上の θ アルミナの結晶粒子径約60 Å)ならびに酢酸カリウムの、担体上での分布状況を考慮すると、酢酸カリウムが θ アルミナ結晶粒子の内周上をとりまくことで、幾何学的関係に相当する一種の飽和現象が対応する。したがって、酢酸カリウム添加による促進効果は、 θ アルミナ結晶粒子と酢酸カリウム固体との接触ということに関係し、速度論的に解釈される。

2 金属酢酸塩の種類の影響

金属酢酸塩も、 θ アルミナ結晶粒子の内周上を飽和するのに充分な量(金属酢酸塩(モル) : Pd (グラム原子) = 2:1) 添加した場合の VAc 生成の固有活性はつぎのような順序となる。



3 オレフィンのオキシアセトキシ化反応における 反応成分と反応回数との依存性

Pd-KOAc 2~3 wt% - Al_2O_3 系触媒の、エチレンからプロピレンのオキシアセトキシ化反応について、固有活性について、各反応成分の存在依存性を検討した。

(i) オレフィン

エチレンの反応回数は、加圧 (5 atm) 下、酢酸、酸素低分圧において 1~0 に変化し、エチレン過剰 (>80%) 下では、反応回数は、弱い定常反応抑制が認められる。

プロピレンの反応回数は、常圧下、酢酸、酸素低分圧において、エチレンの場合と同様、1~0 に変化する。

(ii) 酢酸

エチレン反応の場合、加圧下、エチレン過剰の条件下、酢酸の反応回数は 1 から 0 に直ちに落ち、顕著な定常的反応抑制が認められる。O₂ 比例の最大値に達するまでの酢酸の分圧は、酸素 3.5% の反応ガス条件の場合、酢酸約 7% (0.21 atm)、酸素 6.5% の場合、酢酸約 13% (0.39 atm) となり、酸素分圧に比例し、かつ、夫々の場合の酸素分圧にたいする酢酸の割合は、
酸素原子 : 酢酸分子 = 1 : 1 に対応する。

プロピレン反応の場合も、常圧下での酢酸の反応回数は 1~0 に変化し、かつ、O₂ 比例となるまでの酢酸は、エチレンの場合と同様に、酸素原子 : 酢酸分子 = 1 : 1 に対応する。

(iii) 酸素

エチレンの反応の場合、常圧下、エチレン過剰、酢酸低分圧 (10%) の条件下、酸素 5% の低分圧から 20% に至るまで、酸素の反応回数は 0.5 となる。

プロピレンの反応の場合も同様に、常圧下、プロピレン、酢酸低分圧 (10%) 下において、酸素 4% から 12% に至るまで、0.5 となる。

4 エチレンのオキシアセトキシ化反応における 総括反応速度式

加圧 (3~5 atm) 下、エチレン過剰、120°C の反応において、酢酸および酸素低変換率 (<20%) での総括反応速度式は、次式のようにならした場合、実験値と標準偏差 3.7% よく一致する。

$$R_{Ac} = \frac{12194 p_{C_2H_4} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} p_{AcOH}}{(1 + 0.93 p_{C_2H_4} + 2.51 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} + 11.9 p_{AcOH})^2} \quad (p: atm)$$

第6章 パラジウム触媒上への酢酸およびオレフィンの 吸着ならびに反応挙動

6.1. 緒論

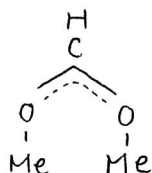
前章において、オレフィンのオキシアセトキシ化反応に関し、触媒にアルカリ金属酢酸塩が添加されている場合と、いない場合とで、酢酸およびオレフィンの反応次数が異なることから、パラジウム上での酢酸の吸着の座は、アルカリ金属酢酸塩の存在の有無によって相異なることが示唆された。

本章では、本反応におけるアルカリ金属酢酸塩の作用を明らかにする目的で、パラジウム上への反応成分とくに酢酸の吸着ならびに反応挙動を、酢酸カリウム添加触媒と未添加触媒について比較し、検討した。ここでは、その結果について述べる。

6.2. 酢酸カリウム未添加パラジウム上への 酢酸の吸着ならびに反応挙動

6.2.1. 緒言

パラジウム上での酢酸の吸着に関する報告は、これまでに全くみられないが、金属触媒上での有機酸の吸着に関しては、主としてギ酸について、赤外吸収スペクトルを用いた方法で多くの研究がなされている。たとえば広田らは、銅、亜鉛およびニッケル表面上におけるギ酸の吸着について測定し、吸着種のスペクトルと亜鉛、銅およびニッケルのギ酸塩のスペクトルとの間に密接な類似性を認めている(84)。



これにたいし、Eischenらは、ニッケル表面上におけるギ酸、酢酸およびブチル酸の吸着について調べ(ギ酸: -60°C , ブチル酸: 室温)、ニッケルを酸素気流中で加熱し(350°C , 酸素分圧 6 mmHg)、これを酸化したときのミカルボキシレートイオンによる吸収があらわれたことから、金属ニッケルでは有機酸は共有結合的に吸着するのにたいし、酸化されたニッケル上ではカルボキシレートとプロトンとに解離して吸着するものと推定して

いる(84)。一方、HeldenらおよびStephensらの報告によれば、パラジウム黒を酢酸と煮沸する場合、酸素または酸化剤が共存してはじめて酢酸パラジウムが生成する(91, 92)。これらの結果は、パラジウム上に酢酸が吸着する場合にも、酸素の共存の有無により酢酸の吸着状態が異なることを示唆している。

パラジウム上への酸素の吸着に関しては、これまでいくつかの報告がある。Ginerら(82)および小川ら(83)は、パラジウム上に酸素を吸着させて表面電位を測定し、酸素が負に分極することから、酸素が原子状に吸着するものと推論している。またStephens(77)ならびにGerberichら(51)は、定容法にてパラジウム上への酸素の吸着について調べ、吸着速度の速い吸着と遅い吸着の二種あることを認めている(Stephensの実験; Pd蒸着膜, 0°C , 酸素分圧 $\sim 10^{-2}\text{ mmHg}$, Gerberichらの実験; シリカ担持パラジウム, 100°C , 酸素圧 $\sim 10\text{ mmHg}$)。さらにGerberichらは速い吸着は圧依存性が少なく、また遅い吸着はElovitch式に従うと述べている。また藤元らは、ガスクロマトグラフを用い、パルス手法で酸素の吸着等温線を求めているが、 250°C 以上になると、酸化パラジウムが形成されることをX線回折により確認している。

ここでは、 γ -アルミナに担持したパラジウムを用い、ガスクロマトグラフを用いる固定床流通法により、酸素の吸着と脱着、および酸素共存下ならびに不存在下における酢酸の吸着と脱着の動的測定をおこない、パラジウム上への酢酸の吸着における酸素の作用について検討した結果を述べるとともに、吸着酢酸とパラジウムとの反応により、さらに酢酸パラジウムが生成するかどうかについて検討した結果をも報告する。

6.2.2. 実験

6.2.2.1. 触媒

表面積 $3 \frac{1}{2}$ の α アルミナ (水沢化学製ネオボードを 1300°C で 3 時間焼成したもの) 上に通常の調製方法 (2.2.2) によりパラジウムを 5 wt% 担持させたものを 18~24 メッシュに粉砕して使用した。

6.2.2.2. 吸着の測定法

吸着の測定は、ガスクロマトグラフ装置を用いる流通法によりおこなった (73, 74)。吸着の測定装置は島津 Sorptograph (モデル ADS-1B 型) を改良して、使用した。装置を図 6-1 に示す。触媒の充填管は、ステンレス製内径 15 mm ϕ 、高さ 20 mm で、これに触媒を 2.0 g 充填した。

(i) 酸素の吸着の測定

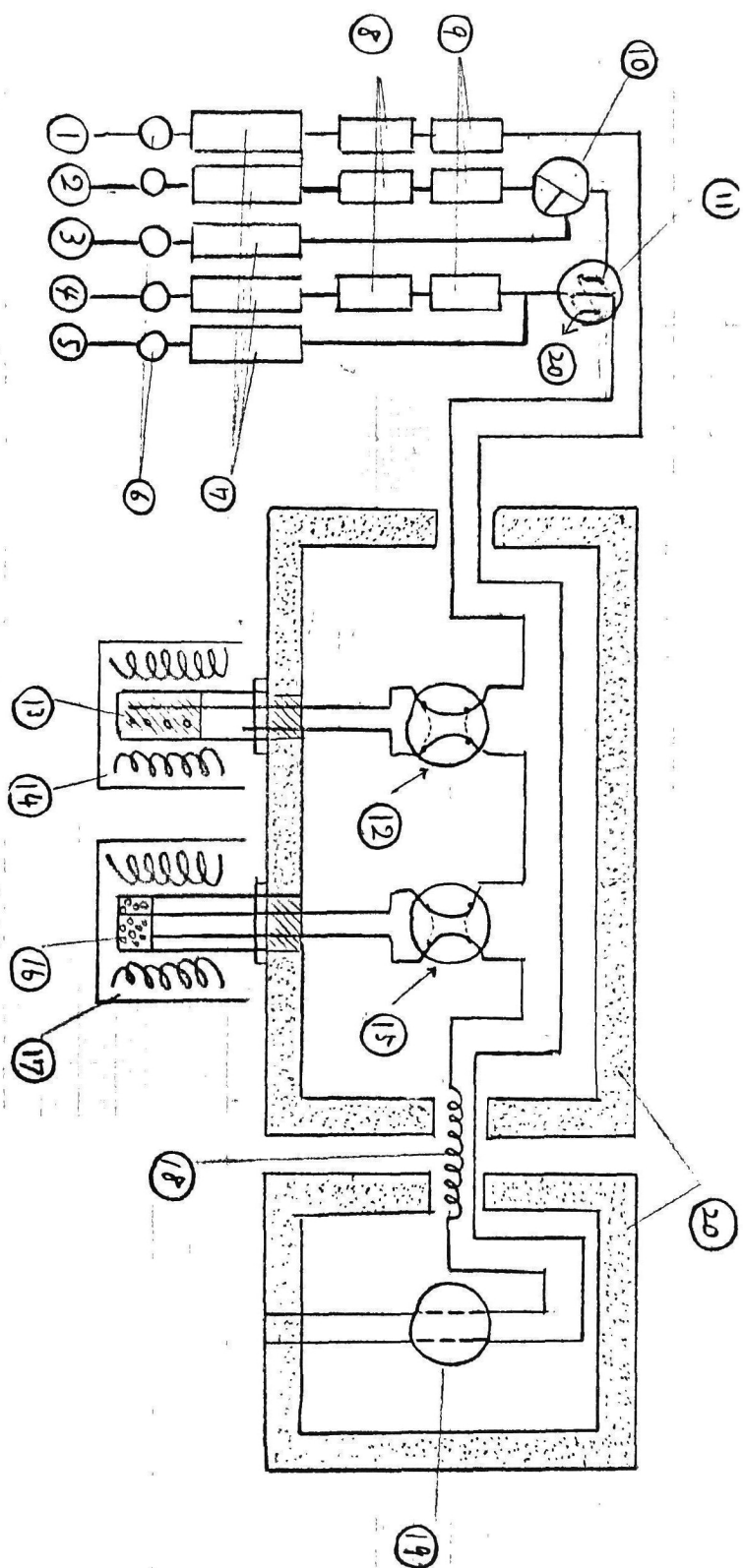
標準ガス (ヘリウム)、吸着ガス (酸素)、酸素希釈用ガス (ヘリウム)、触媒還元用ガス (水素) および水素希釈用ガス (ヘリウム) は、夫々ボンベから精密流量バルブで流量を調整し、吸着層へ導いた。触媒は、先じめヘリウムにより希釈された水素ガスにより 200°C で還元処理し、後、ヘリウムで水の溶出がなくなるまで置換した。吸着ガス組成はヘリウムで希釈することによって変化させた。吸着ガスを触媒層に矩形波形で送入および停止するとき、流速に変動を生じないようにするため、バイパス流路 (①) にニードルバルブをつけ、全流路の抵抗が均等になるように調製した。ガス流速は 29 Ncc/min に保った。

(ii) 酢酸の吸着の測定

酢酸の吸着の測定は、酸素の場合と同様であるが、吸着ガスは、酢酸圧が高い場合には、ヘリウムを酢酸中にバブリングさせることにより、また、酢酸圧が低い場合には、酢酸を氷冷固化し、粉末にしてこれにヘリウムを接触させることにより吸着層へ導いた。触媒充填管の外温は、前者の場合には電気加熱 ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ に温調可能) により、調整した。

酸素共存下での酢酸の吸着の測定には、規定量の酸素を添加したヘリウムを基準ガスとして用いた。ガスクロマトグラムの例を図 6-2 に示す。

図 6-1 吸着測定装置 (島津 Despt graph model Aps-1B を改良したもの)



- | | | |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| ①, ②, ④, ヘリウムポンプ | ⑩ 水素-ヘリウム切換コック | ⑪ 試料筒恒温槽 (温調=0.1°C) |
| ③ 水素ボンベ | ⑪ ヘリウム-ヘリウム+酸素
切換コック | ⑫ 保温リードパイプ |
| ⑤ 酸素ボンベ | ⑫ 気化筒導入切換コック | ⑬ ガスワロウテクター |
| ⑥ フローコントローラー | ⑬ 気化筒 (ステンレス製, 13mmφ×15mm) | ⑭ リードパイプ (内径 3mmφ, ステンレス製管) |
| ⑦ フローメーター | ⑭ 気化筒恒温槽 (温調=0.1°C) | ⑮ " (内径 3mmφ) |
| ⑧ 脱酸素筒 | ⑮ 試料筒 切換コック | ⑯ " (内径 3mmφ) |
| (還元銅カラム, 15wt%) | ⑯ 試料筒 (ステンレス製, 15mmφ×20mm) | ⑰ パージ, 石けん膜流量計へ |
| 50cc at 400~450°C) | | |

酢酸送入とともにみかけ上の全吸収が続いた後、急速に立ち上りその後次第にゆるやかな勾配となって酢酸送入濃度の高さに到着し、吸着飽和に達したことが確認される。酢酸の送入を停止すると、みかけ上の全溶出の後急速に減衰し、次第にゆるやかなものとなって基線にもどる。一方、担体のみの場合も触媒の場合と同様の図形をえがくが、破過に達するまでの時間は触媒の場合よりも速い。破過曲線、溶出曲線について触媒と担体との差(図6-2の斜線の部分)を夫々吸着量および脱着量とした。図6-2の場合では、溶出部分について触媒と担体との差はなく、したがって脱着量は0である。このことは、酢酸が触媒上に強吸着(または不可逆的吸着)していることを意味している。

6.2.2.3 酢酸パラジウムの同定

触媒表面上の酢酸パラジウムの生成確認は、X線回折と赤外吸収スペクトルによりおこなった。X線回折は、理学電機社製X線回折計を用い、対陰極管はCuを、フィルターにはNiを使用した。赤外吸収スペクトルは日立製作所EPI-G2を使用し、KBr錠剤法により常温で測定した。酢酸ガスによるパラジウム黒の処理は、通常の流通反応装置を用いておこなった(図2-1)。

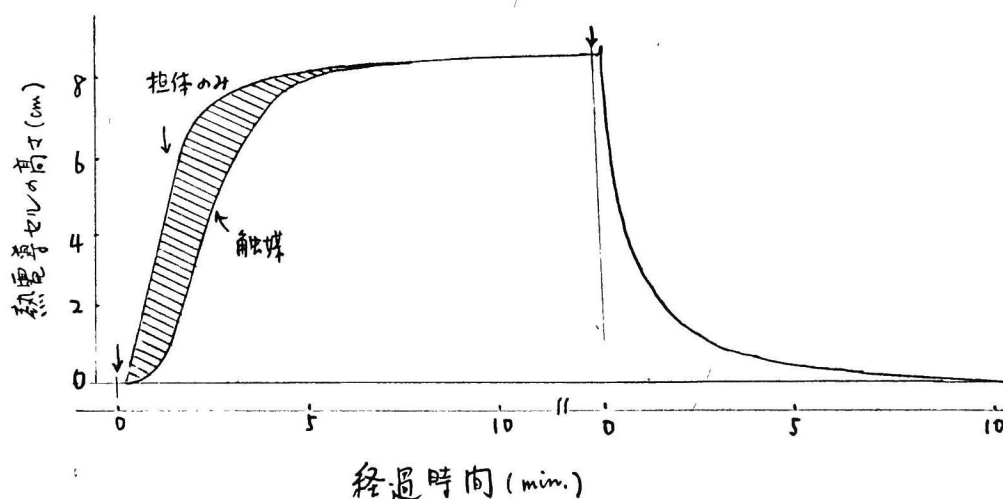


図 6-2 酢酸の吸着ならびに脱着の動的測定における
ガスフロマトグラム例

6.2.3. 結果

6.2.3.1. 酸素不存在下での酢酸の吸着

酢酸分圧 4 mmHg (ヘリウム中の酢酸分圧 0.53%)、反応温度 100°C および 150°C の条件で酢酸の吸着を測定したが、破過、溶出のガスフロマトグラムともに担体のみの場合と全く変わらなかった。これより酸素が共存しない場合には、酢酸はパラジウム上に吸着しないものと結論される。

6.2.3.2. 酸素共存下での酢酸の吸着

1) 酸素の吸着

酸素圧 0 ~ 8 mmHg, 100 ~ 200°C の温度域で、パラジウム上への酸素の吸着について調べた。吸着等圧線 (150°C) および吸着等温線 (酸素圧 2.05 mmHg) を夫々図 6-3 と 6-4 に示す。吸着は、可逆的な吸着と不可逆的な吸着 (74) の二種が認められたが、可逆的な吸着は、不可逆的な吸着の 1/10 程度であった。また不可逆的な吸着量は 200°C まで単調に増大したが、可逆的な吸着量は 150°C 付近で最大値を示し、150°C 以上になると減少した (図 6-3)。一方、吸着等温線は、図 6-5 に示すように、Langmuir 型解離吸着等温式に近似でき、外挿による飽和値は全吸着量でパラジウムグラム原子にたいし 9.2% であった。

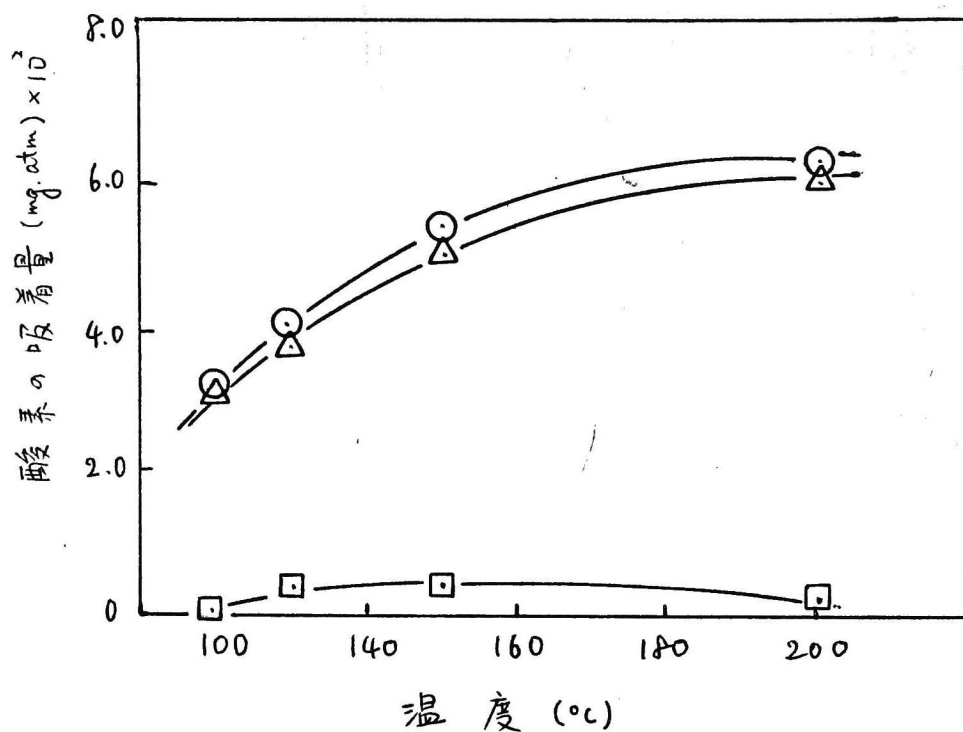


図 6-3 プラチウム上における酸素の吸着等圧線

酸素の分圧; 3.0 mmHg (ヘリウム中の 0.395%)

○; 全吸着量, □; 可逆吸着量, △; 不可逆的吸着量

使用触媒; Pd 5.0 wt% - α Al_2O_3 (表面積 3.0 m²/g, 18~24メッシュ)

2g (Pd; 0.942 mg.atm)

前処理; He に希釈した 2% 水素で, 200 °C にて水の溶出が終るまで処理した。

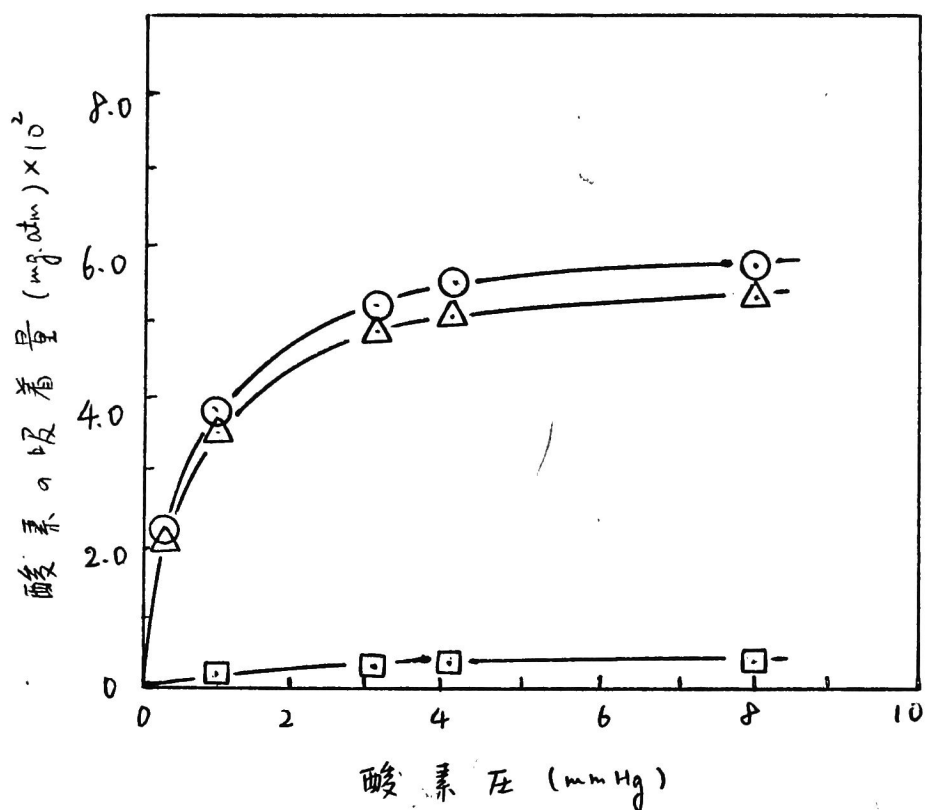


図 6-4 プラジウム 上における酸素の吸着等温線 (150°C)

○ ; 全吸着量, □ ; 可逆吸着量, △ ; 不可逆的吸着量

使用触媒 ; Pd 5.0wt%- α - Al_2O_3 (表面積 3.0 m^2/g , 18~24メッシュ)
2g (Pd; 0.942 mg.atm)

前処理 ; He に希釈した 2% 水素で、200°C に 2 水の溶出が終
るまで処理した。

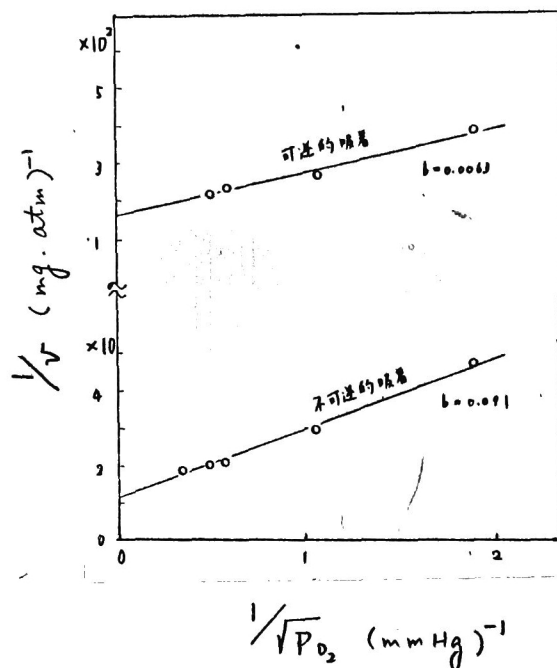


図6-5 11°シリウム触媒上における酸素の
Langmuir型吸着特性 (図6-4に関連)

2) 酢酸の吸着

酸素 0.51% (酸素圧 3.9 mmHg) 共存下、酢酸圧 3.92 mmHg, 吸着温度 100°C において酢酸の吸着を調べた。破過および溶出のガスフロマトグラムは図6-2に示したとおりであり、これより酸素が共存した場合には酢酸は11°シリウム上に吸着することがわかる。また、その図形から、酢酸の吸着は不可逆的(強吸着)かつ遅漫であると推定される。

酸素分圧を0.51%一定下において、酢酸の吸着等圧線(100~150°C, 酢酸圧 4.0 mmHg)ならびに吸着等温線(酢酸圧 0~7 mmHg, 150°C)を測定した結果を図6-7と6-8に示す。

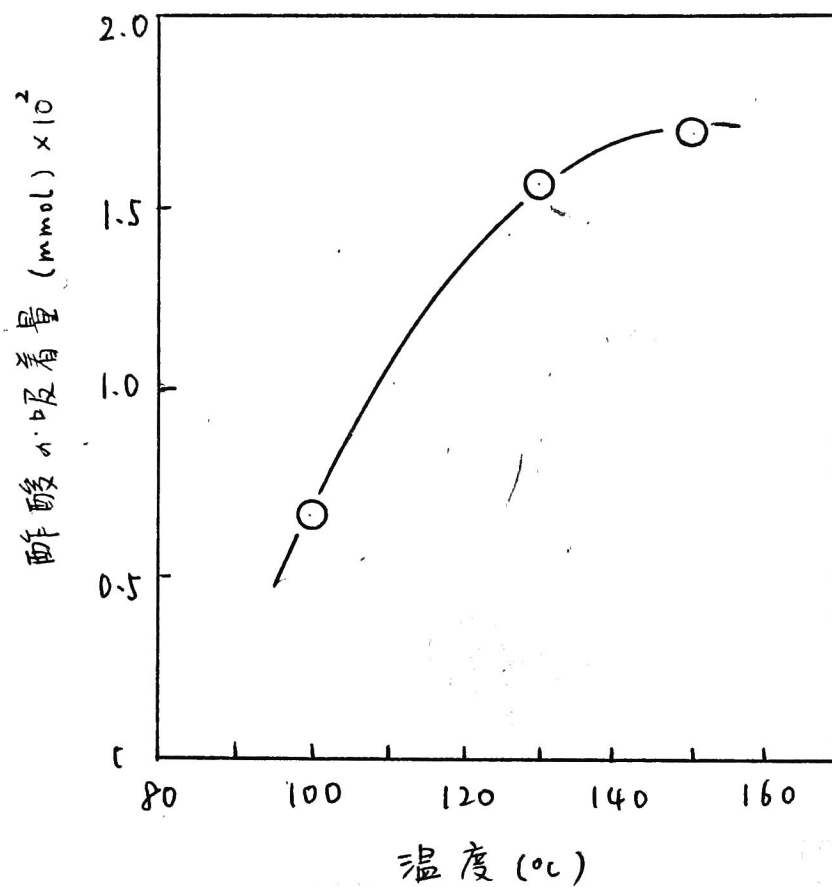


図 6-7 酸素共存における酢酸の吸着等圧線

酸素の分圧 ; 3.9 mmHg (ヘリウム中 0.51%)

酢酸の分圧 ; 4.0 mmHg (ヘリウム中 0.52%)

使用触媒 ; Pd 5.0 wt% - α Al_2O_3 (表面積 3.0 m²/g, 18~24 Å シュ)
2.0 g (Pd; 0.942 mg·atm)

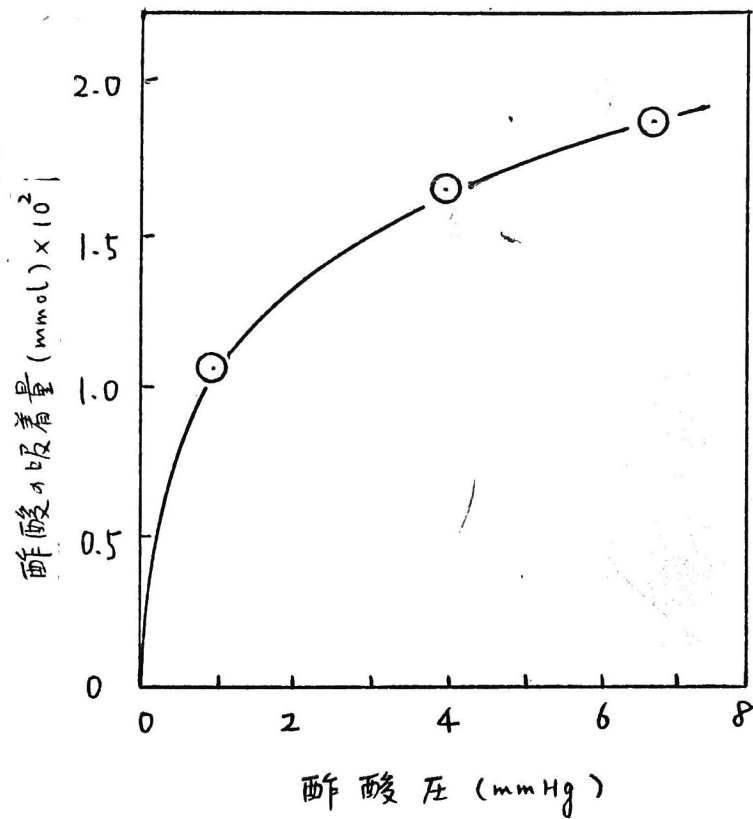


図 6-8 酸素共存下における吸着等温線

酸素分圧 ; 3.9 mmHg (ヘリウム中 0.51%)
 吸着温度 ; 150 °C
 使用触媒 ; 図6 と同じ

吸着等圧線から、酢酸の吸着量は130℃附近で顕著に増大し、130℃以上になると飽和してくることがわかる。一方、吸着等温線はみかけ上ラングミュア型の非解離吸着式で近似でき(図6-9)外挿による飽和値は全吸着量で0.021 mmolであり、使用パラジウム原子にたいし2.2%, また、酸素3.9 mmHg, 150℃での酸素の吸着量(図6-5)の39%に相当する。

さらに、酸素分圧を変えて酢酸の吸着量を測定した結果、図6-10から明らかのように、各酸素分圧にたいする酢酸の飽和吸着量はいずれも、酸素単独吸着の場合の酸素吸着量の34~39%とほぼ等しい値を示した。

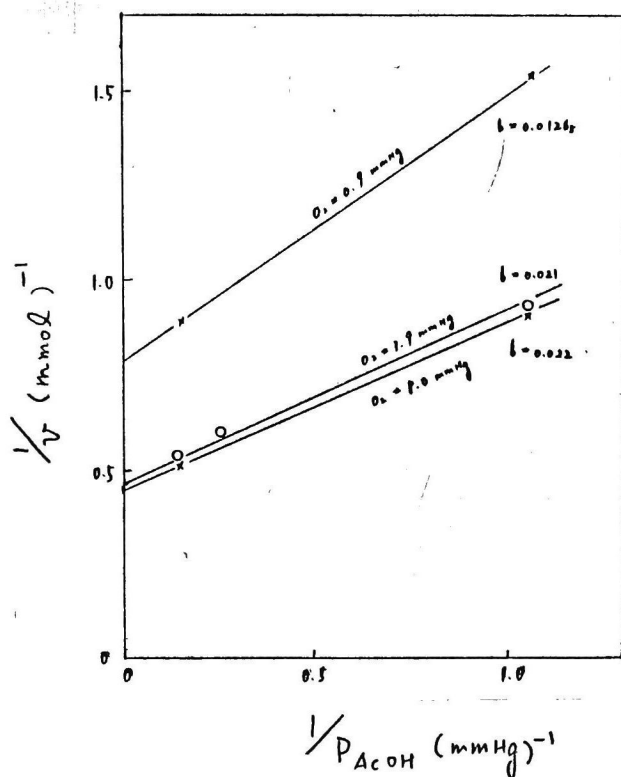


図6-9 110パラジウム触媒上における酢酸のLangmuir型吸着特性(図6-8に連続)

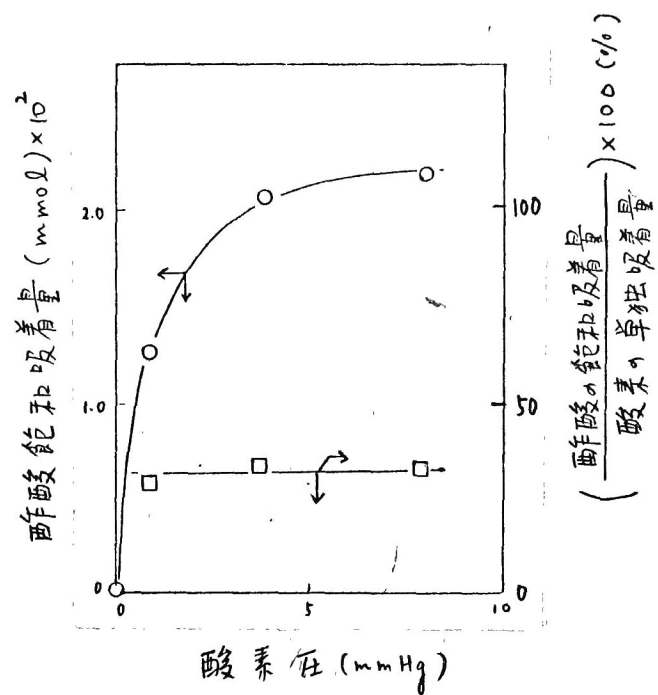


図6-10 酸素圧 対 酢酸の吸着量

触媒: Pd 0.942 mg. atm.

吸着温度: 150°C.

6.2.3.3. 酢酸とパラジウムとの反応

前項において、パラジウム上に 100°C で酢酸 酸素 : 窒素 = $0.5 : 0.5 : 99$ の混合ガスを接触させた場合、酢酸はパラジウム上に強吸着することがわかった。ここでは、パラジウム黒を前項よりさらに苛酷なガス条件である酢酸 : 酸素 : 窒素 = $14 : 23 : 63$ の混合ガスで 120°C 、40時間処理し、処理後のパラジウム黒の状態をX線回折および赤外吸収スペクトルにより調べた。その結果を図6-11と6-12に示す。なお、酸素を含まない酢酸ガスで処理したパラジウム黒のX線回折および赤外吸収スペクトルを図6-11bと6-12bに比較して示した。

図6-11aより明らかのように、酸素を含む酢酸ガスで処理した場合のパラジウム黒は回折角 $2\theta = 10.6^{\circ}, 11.0^{\circ}, 12.0^{\circ}, 13.0^{\circ}, 13.5^{\circ}, 14.8^{\circ}, 15.0^{\circ}$ ($2\theta = 10 \sim 15^{\circ}$) に新たな回折線があらわれた、これらの回折線は、精製した酢酸パラジウムの回折線と全く一致した。また、このように処理したパラジウム黒の赤外吸収スペクトルでは図6-12aにみられるように、波数 $1420, 1575, 1600 (\text{cm}^{-1})$ に夫々強い吸収があらわれ、その他に $620, 650$, および $695 (\text{cm}^{-1})$ に弱い吸収がある。波数 $620, 650, 1420, 1575, (\text{cm}^{-1})$ の夫々はイオン解離したカルボキシ基の吸収に帰属されるものであり、また、 $695, 1600 (\text{cm}^{-1})$ の吸収はカルボキシ基の酸素の結合がやや共有結合性を帯びた場合に $650, 1575, (\text{cm}^{-1})$ の夫々の吸収がシフトしてあらわれたものと考えられる。以上の結果よりパラジウム黒を酸素を含む酢酸ガスで長時間処理した場合には、少なくとも部分的に酢酸パラジウムが生成する。一方、酸素を含まない酢酸ガスでパラジウム黒を処理した場合には、X線回折、赤外吸収スペクトルともに未処理の場合と全く変わらず、酢酸パラジウムも生成しなかった。

酢酸^新を含む酢酸ガスで処理した場合について(前述の条件)、処理時間と生成する酢酸パラジウムの量との関係を図6-13に示す。この条件では、酢酸パラジウムの生成率は40時間処理した後、でもわづか1%であり、ガス相では、酢酸パラジウムの生成速度はきわめて小さいことがわかる。

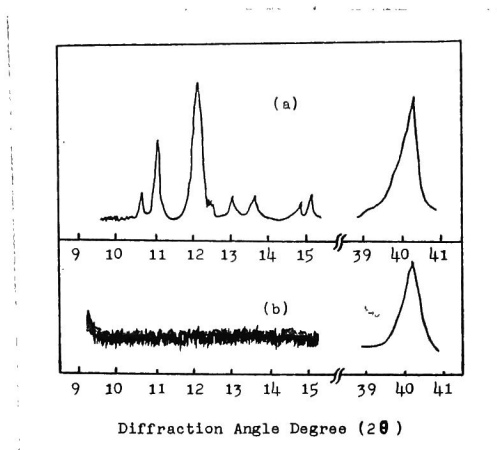


図 6-11 酢酸で処理したパラジウム黒の
X線回折パターン

処理ガス条件; a) $N_2 : O_2 : AcOH = 63 : 23 : 14$,
105°C, 40時間.
b) $N_2 : O_2 : AcOH = 80 : 20$,
105°C, 72時間.

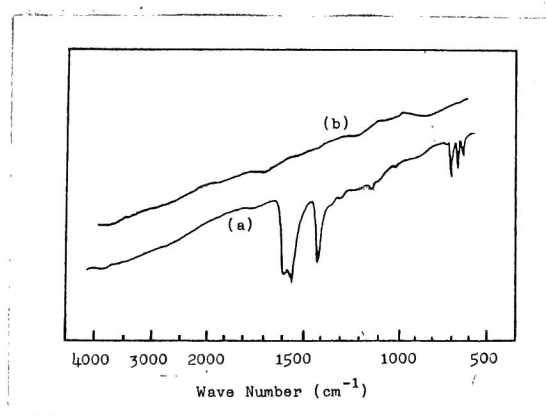


図 6-12 酢酸で処理したパラジウム黒の赤外吸収
スペクトル

処理ガス条件: a) $N_2 : O_2 : AcOH = 63 : 23 : 14$,
105°C, 40時間.
b) $N_2 : AcOH = 80 : 20$,
105°C, 72時間.

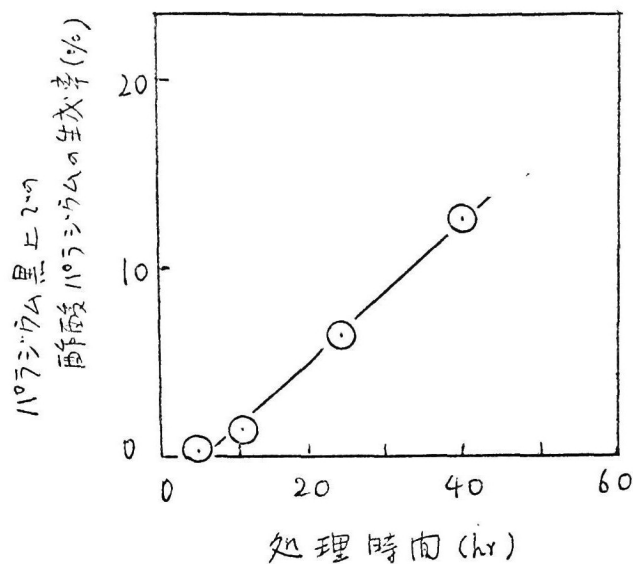


図6-13 酢酸パラジウムの生成速度

処理条件: パラジウム黒, 105°C ,
 $\text{N}_2 = \text{O}_2 - \text{AcOH} = 63 - 23 = 14$.

6.2.4 総括

1 酸素の吸着

150°C において、 $\text{Pd}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の酸素の吸着を、ガスクロマトグラフを用いた連続流通法により、動的に測定した結果、3分以内で吸過を完了する不可逆性の速い吸着分と、続いておこる、8~10分で吸過と溶出を完了する遅い、完全に可逆的な吸着分の2種が区別された。

前者の速い吸着は、 0°C において、Stephensによる、パラジウム蒸着膜上、定容法測定での、左依存性のない瞬時的吸着およびGerberichらによる $\text{Pd}-\text{SiO}_2$ 触媒上、定容法での左依存性のない速い吸着に対応するものであるが、 180°C 付近で飽和に達し、かつ、解離型Langmuir等温式に従う左依存性が $0.9 \sim 8 \text{ mmHg}$

の範囲で認められ、これによる飽和酸素吸着量は $0.087 \text{ g.atm}/\text{Pd.g.atm}$ である。この吸着酸素原子は、本触媒の約 60 \AA 直径の均一に分布したパラジウム粒子表面の半球部分のパラジウム原子にたいし、1:1に対応する。

後者の遅い吸着は、~~Stephensによる、16時間後の測定で認められた瞬間の吸着の約1/5量の吸着分に相当するものであるが~~ 150°C に最大値をもち、遅い吸着の約1/10量に相当する。

2 酢酸の吸着(吸着酸素への酢酸の共吸着)

$\text{Pd-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の酢酸の吸着を、ガスクロマトグラフを用いた連続流通法により動的に測定した結果、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ において、酢酸は、還元パラジウム上には全く吸着しないことが確かめられた。これにたいし、予め、酸素を吸着させたパラジウム上には、不可逆性の、 150°C 付近で飽和に達する、かつ $0.9 \text{ mmHg} \sim 7 \text{ mmHg}$ の範囲で非解離型 Langmuir 等温式に従う吸着が認められる。

予め、触媒上に吸着させた酸素の不可逆性吸着分の吸着量と酢酸の吸着量との関係は下表のようになる。

表 1

O_2 分圧 (mmHg)	不可逆性 O_2 吸着量 ($\text{mg.atm}) \times 10^3$	AcOH の吸着量 (mmol)			(AcOH mmol / O ad. mg.atm)			
		0.9 mmHg	4.2 mmHg	7.0 mmHg	0.9 mmHg	4.2 mmHg	7.0 mmHg	飽和圧
0.9	3.6	0.63	1.7	1.1	0.18	0.35	0.32	0.37
3.9	4.9	1.1	—	1.9	0.22	—	0.39	0.43
8.0	5.0	1.2	—	2.0	0.24	—	0.40	0.44

すなわち、酢酸の吸着量は、予め触媒上に吸着させた酸素の不可逆性吸着分の吸着量に依りて増大し、その比 ($\text{AcOH mmol} / \text{O ad. mg.atm}$) は、酸素の吸着量が飽和に近づくとともに、表1のように、一定値に達する。

3 酢酸・パラジウムの生成

パラジウム黒上に、空素ガスで希釈した酢酸と酸素の混合ガス ($\text{N}_2 : \text{O}_2 : \text{AcOH} = 63 : 23 : 14$) を 105°C の温度で接触・流通させることにより、酢酸・パラジウムの生成が認められる。その生成速度は、全パラジウム原子にたいし $0.0027 [\text{Pd(OAc)}_2 \text{ mol} / \text{Pd.g.atm}]$ である。これにたいし、酸素不存在下での酢酸ガス ($\text{N}_2 : \text{AcOH} = 80 : 20$) では、同温度において、長時間(72時間)接触させても、酢酸・パラジウムは全く生成しない。

4 パラジウム触媒による酢酸の燃焼

パラジウム触媒 ($\text{Pd}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) 上に、上記と同様のガス組成をもつ酢酸と酸素の混合ガスを $100 \sim 140^\circ\text{C}$ で接触・流通させた場合、炭酸ガスは全く認められず、したがって、この条件下では酢酸は燃焼しないことが確かめられた。

6.3 酢酸カリウム添加パラジウム上への 酢酸の吸着ならびに反応挙動

6.3.1 緒言

酢酸と酢酸塩とが容易に相互作用をし、複合体を形成すること
は、2.3の文献に示されている。たとえば、Langeの物理常
数によれば、酢酸カリウム(m.p. 290°C)と酢酸(b.p. 118°C)から重
酸カリウム(m.p. 148°C)が生成する。また、ヘキスト社の特許に
はアセトキシ化反応において、触媒に添加した酢酸塩の内、と
くにアルカリ金属、亜鉛、カドミニウムらの酢酸塩が触媒表面
から離散し易いことが報告されている(38)。

このように、酢酸塩と酢酸とが容易に複合体を形成する場合
には、パラジウム-酢酸塩表面上での酢酸の挙動は複雑である。
本節では、酢酸カリウム添加パラジウムを用い、酸素が共存
する場合としない場合とにおける酢酸の吸着ならびに反応挙動
について検討した結果を述べる。

6.3.2 実験

6.3.2.1 触媒

表面積 $2.2(\text{m}^2/\text{g})$ の γ -アルミナ(水沢化学製ネオセードCを 1300°C
、5時間焼成したものの)上に、通常の方法(2.2.2)でパラジウムを
1.0 wt%担持させ、これを酢酸カリウム溶液中に浸漬し、後、
乾燥させた。

酢酸カリウム-アルミナの場合には、上述の担体を酢酸溶液
中に浸漬して、後、乾燥させたものをを用いた。いずれも触媒量
は1.0gとした。

6.3.2.2 吸着の測定法

6.2.2 と全く同様の方法でおこなった。

6.3.2.3 酢酸の燃焼実験

反応装置は、2.2.4で述べたと同様のものをを用いた。生成炭
酸ガスは、ガスクロマトグラフィーにより分析した(表3-4)。

6.3.3 結果

6.3.3.1 酢酸カリウム上への酢酸の吸着

α -アルミナ担体上にパラジウムを1wt%担持させ、さらにこのものに酢酸カリウムを夫々0.5, 1.0, 2.0wt%添加した触媒および担体の酢酸カリウムを1.0wt%添加したもののについて、酢酸の吸着量を95°Cで測定した。酢酸カリウム- α -アルミナについて得られた破過および流出ガスクロマトグラムを図6-14に示す。

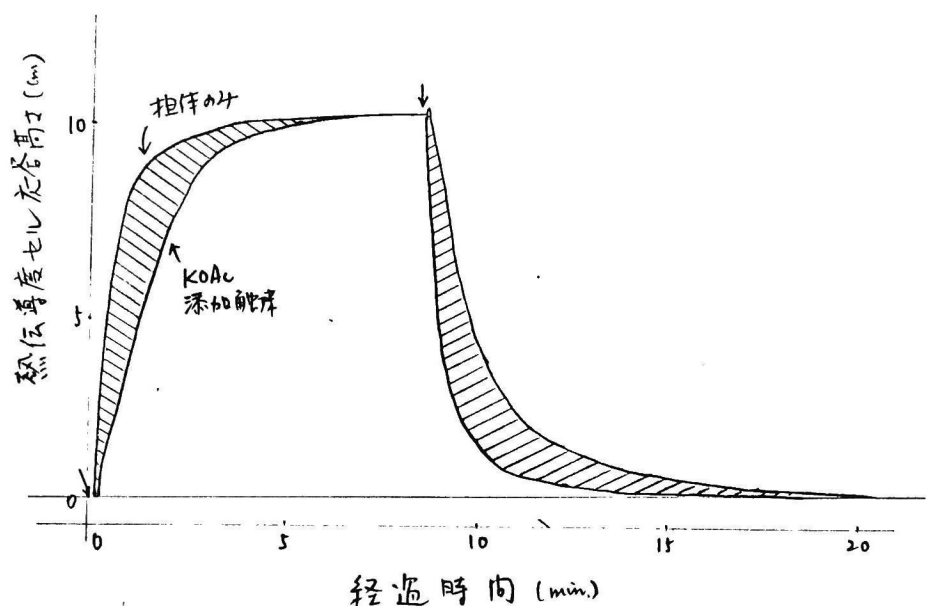


図6-14 酢酸カリウム上への酢酸の吸着ならびに脱着の動的測定におけるガスクロマトグラムの例

測定条件: 触媒; 1KOAc1.0wt%- α - Al_2O_3 .
吸着温度; 95°C, キャリヤース流量 29.3(cc/min.)
 p_{AcOH} ; 65 mmHg, フィラメント感度; 0.4 mV,
セル温度; 125°C.

破過および流出部において酢酸の吸着量と12えがかれる面積(斜線部)は等しく、これより酢酸は酢酸カリウム上に可逆的に吸着することかわかる。各種触媒について吸着等温線を測定した結果を図6-15に示す。

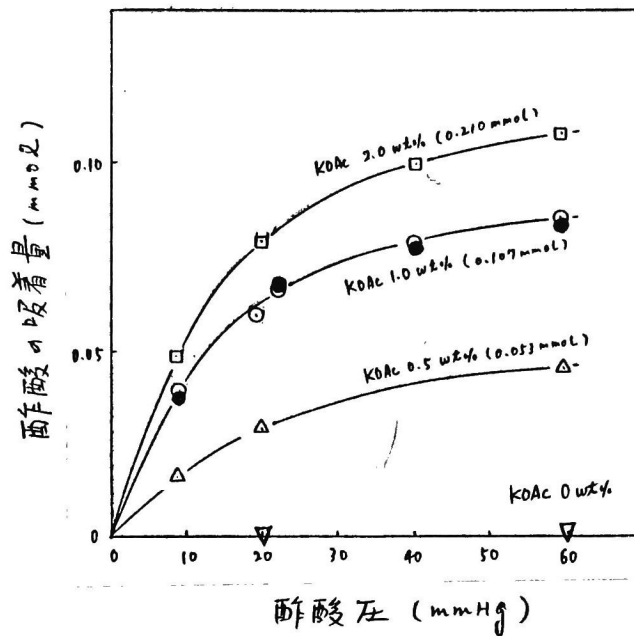


図6-15 10%パラジウム-酢酸カリウム系触媒上における酢酸の吸着等温線(酸素不存在下)

KOAc添加量: ∇ ; 0 wt%, Δ ; 0.5 wt%.

\circ, \bullet ; 1.0 wt% (但し \bullet 印はPd未添加)

\square ; 2.0 wt% () の数値は飽和吸着量

測定条件 = 吸着温度 95°C, 酢酸圧; 375 mmHg.

キャリアー流量 27.1 cc/min. (400°C還元銅カラム)

セル温度 125°C, フライメント濃度 0.4 wt%.

サンプル; Pd 1.0 wt% - KOAc - α -Al₂O₃, 18~24メッシュ.

1.0g (酸素ガス 250°C, 3時間処理後、ヘリウム、
で16時間、同温度で処理した。

図6-15よりPd 1.0 wt% - KOAc 1 wt% - Al₂O₃ と KOAc 1 wt% - Al₂O₃ とで酢酸の吸着量は実験誤差内で変わらないことから、酢酸は、酢酸カリウム上に吸着していることがわかる。酢酸カリウム上の酢酸の吸着を図6-15の吸着等温線に基づき、ラングミュアプロットにより検討すると、図6-16にみられるように、分子状非解離吸着であることが示される。

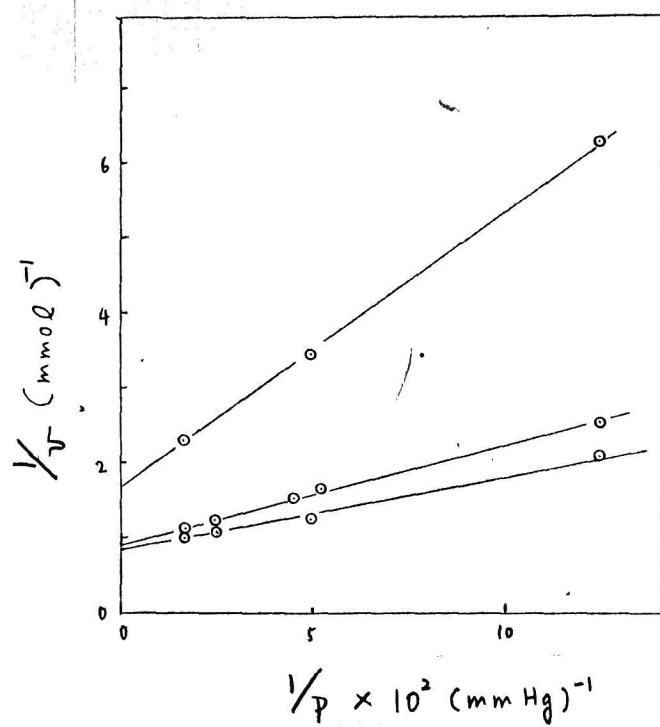


図 6-16 シリカ-酢酸カリウム系触媒上における
酢酸の Langmuir 型吸着特性

酢酸の飽和吸着量を、酢酸カリウム の添加量にたいしてプロットすると図6-17のようになり、酢酸カリウムが1 wt% または酢酸カリウムと同モルの酢酸が吸着するが、酢酸カリウムが1 wt% をこえると酢酸の飽和吸着量は添加した酢酸カリウムの量より少なくなる ことが示される。

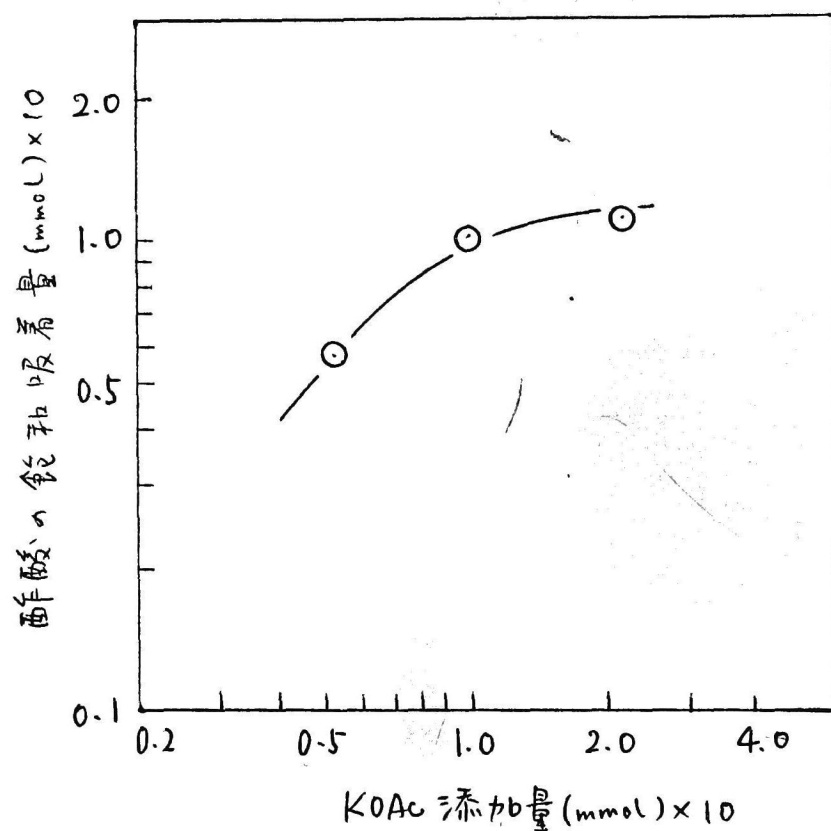


図 6-17 酢酸カリウム 添加量 対 酢酸飽和吸着量

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc - α - Al_2O_3 , 1.0 g.

吸着温度; 95°C, P_{AcOH} ; 375 mmHg.

6.3.3.2 110ラジウム - 酢酸カリウム 上での 酢酸の燃焼

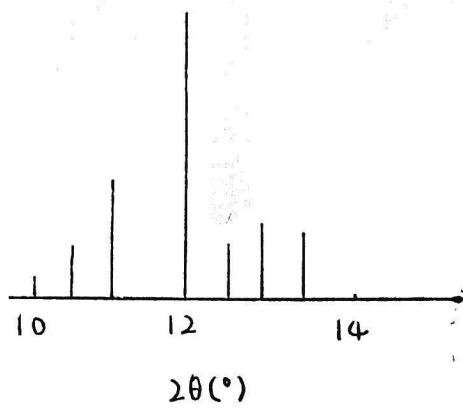
6.2.3.3)で述べたように、110ラジウムを酢酸と酸素の混合ガスで処理すると酢酸110ラジウムが生成するか、110ラジウムに酢酸カリウムを添加した場合には、表6-1および図6-17に示すように、とくに高温において酢酸110ラジウムの生成は認められなかった。この際、処理ガス中に炭酸ガスが検出されたことから、110ラジウムと酢酸カリウムが共存すると、酢酸が燃焼するものと考えられる。

表6.1 110ラジウム黒のX線回折パターン

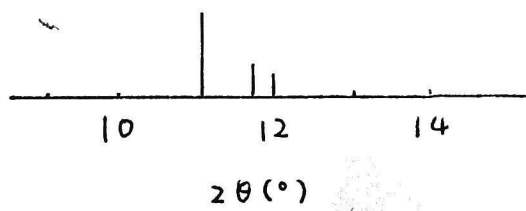
実験 No	試料	ガス組成			温度 (°C)	時間 (hr)	X線回折角 ($2\theta = 10 \sim 14^\circ$)
		AcOH	O ₂	N ₂			
1	Pd	14	23	63	105	40	10.0, 10.5, 11.0, 12.0, 12.5, 13.0, 13.5.
2	Pd-KOAc	19	21	60	105	5	11.0, 11.8, 12.0, 12.5
3	Pd-KOAc	14	21	65	105	21	11.0, 11.8, 12.0
4	Pd-KOAc	14	21	65	130	20	なし

Pd黒: 2g, Pd: KOAc = 50:1 (モル/モル)
流速: 3 (l/hr).

110ラジウム上での酢酸の燃焼を確認するために、KOAc 3wt%-Al₂O₃, Pd 1.0wt%-Al₂O₃ および Pd 1.0wt%-KOAc 3wt%-Al₂O₃ の3種について、酢酸ガスのみおよび(酢酸+酸素)の混合ガスの夫々を150°Cで接触させ、生成する炭酸ガスから酢酸の変化率を調べた。結果を表6-2に示す。



No3



No4

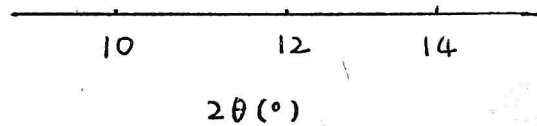
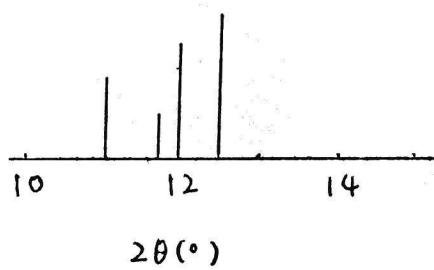


図 6-17 110ラジウム黒のX線回折パターン

図中、No. は表 6-1 に対応する。

表 6-2 酢酸の燃焼反応

触媒	酢酸の変化率 (%)	
	$N_2 : AcOH = 70 : 30$	$O_2 : AcOH = 70 : 30$
KOAc-Al ₂ O ₃ a)	0	0
Pd-Al ₂ O ₃ b)	0	0.27
Pd-KOAc-Al ₂ O ₃	0	5.8

a) KOAc ; 3 wt% on α -Al₂O₃

b) Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% on α -Al₂O₃

SV ; 920 (hr⁻¹) , 150°C.

表 6-2 より明らかのように、Pd-KOAc-Al₂O₃系触媒においても酸素が共存しなければ炭酸ガスは全く生成しない。すなわち、酢酸の自己分解はこの条件下ではおこらない。一方、110ラジウム上に酢酸カリウムが添加されている場合といない場合とでは燃焼速度が著しく異なる。これより、酢酸カリウムは酢酸の燃焼を促進するこことがわかる。Pd-KOAc- α -Al₂O₃ 上での酢酸の燃焼は110°C付近から進行し、140°C以上になると顕著になる(表 6-3)。酢酸カリウム未添加の場合には、この条件下では燃焼は認められない。また、Pd-KOAc- α -Al₂O₃ の場合、140°Cにおいて酢酸の燃焼速度にたいする酢酸の反応次数は、酢酸 15% 程度までは 1.0 次であるが、20% 以上になると 0 次になる(図 6-18)。

表 6-3 酢酸の燃焼反応温度の影響

温度 (°C)	酢酸の変化率 (%)
100	0
110	微量
124	0.05
131	0.14
140	0.75

触媒 : Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - α -Al₂O₃

反応条件 : AcOH : O₂ : N₂ = 26 : 15 : 69.

SV ; 1250 (hr⁻¹).

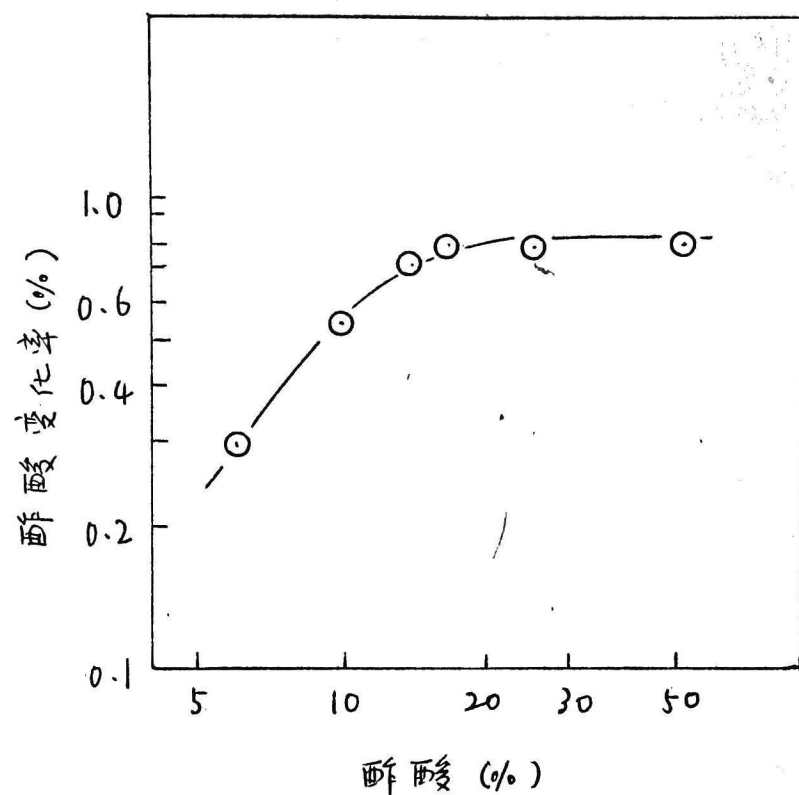


图 6-18 醋酸分压对醋酸 α 燃烧速度

触媒: Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - α -Al₂O₃.

反应条件: 50; 1250 (hr⁻¹), O₂; 15%, N₂ 稀释, 140°C.

6.3.4 総括

1 担持酢酸カリウム上の酢酸の吸着

担持酢酸カリウム ($\text{KOAc}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) 上の 95°C における酢酸の吸着について、カスクロマトグラフを用いた連続流通法により動的に測定した結果、完全に可逆的な、かつ、 $9\sim 60\text{ mmHg}$ の範囲において非解離型の Langmuir 等温式に従う吸着が認められた。これによる飽和吸着量は、酢酸カリウムの添加量が担体にたいし $1\text{ wt}\%$ までは酢酸カリウムの添加量に1:1比例して増大し、かつ酢酸カリウムの添加量と等モルの吸着量を示し、 $1\text{ wt}\%$ 以上では一定値に達する。酢酸カリウム $1\text{ wt}\%$ のときの酢酸カリウムは担体上を厚さ 10 \AA の層で被覆していることに相当しており、したがって、酢酸カリウムの酢酸の吸着は、酢酸カリウムの分子直径を 5.6 \AA とし、酢酸カリウムの厚さ2分子厚で溶解して2.4かけ上の吸着平衡に達することが示された。

2 酢酸カリウム添加パラジウム触媒上の酢酸の吸着

酢酸カリウム添加パラジウム触媒 ($\text{Pd}1.0\text{ wt}\%-\text{KOAc}0.5\text{ wt}\%-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) と、この触媒に用いたと同じ担体に酢酸カリウムのみ担持させたものについて、 95°C 、酢酸圧 9 mmHg での酢酸の吸着量は下表のように実験誤差内で等しく、したがって、酢酸カリウム添加パ

実験NO	触 媒	酢酸の吸着量
1	$\text{Pd}1.0\text{ wt}\%-\text{KOAc}0.5\text{ wt}\%-\text{Al}_2\text{O}_3$	0.0205 ± 0.0005
2	$\text{KOAc}0.5\text{ wt}\%-\text{Al}_2\text{O}_3$	0.0211 ± 0.0005
比較実験	$\text{Pd}1.0\text{ wt}\%-\text{Al}_2\text{O}_3$	0.0050 ± 0.0002 ($p_{\text{H}_2}4\text{ mmHg}$, 150°C での飽和吸着量)

ラジウム触媒において、酢酸は、酢酸カリウム上には吸着するが、パラジウム上には全く吸着しないことが結論される。

3 パラジウム触媒上の酢酸パラジウムの生成するに酢酸の燃焼にたいする酢酸カリウムの作用

パラジウム黒土に $105 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度で、酢酸と酸素の混合ガスを接觸・流通させるとにより、酢酸パラジウムの生成が認められる。これにたいし、酢酸カリウムを添加したパラジウム黒土での酢酸パラジウムの生成は、 105°C で、前者の $1/6$ となり、 130°C では、全く認められなくなる。また、前者において、炭酸カスの生成が認められないのにたいし、酢酸カリウムを添加した場合には 105°C から炭酸カスの生成が認められ、酢酸の燃焼が確かめられた。

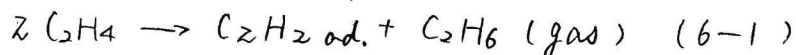
~~また、~~ 酢酸カリウムは、パラジウム土での酢酸の燃焼を促進し、~~また、~~ 酢酸パラジウムの生成を防げる ~~ことも確認された。~~

酢酸の燃焼反応において、炭酸カスの生成にたいする酢酸の反応次数は、 $\text{Pd-KOAc} / \text{wt.} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒において $1 \sim 0$ に変化し、 0 に比例する。この酢酸の分圧は、酸素分圧にたいし、酢酸分子 = 酸素原子 = $1:1$ に対応し、オレフィンのアセトキシ化反応における酢酸の反応次数の場合と対応する。

6.4. パラジウム上へのオレフィンと酢酸の 共吸着における酢酸カリウム添加の影響

6.4.1. 緒言

パラジウム上にオレフィンを接触させると、オレフィンの水素がパラジウムにより容易に引き抜かれることは従来からよく知られている。たとえば、プロピレンの α 位の水素はパラジウム上で切断され、 π アリル錯体が形成され、これが反応の中間体となり、反応が進行すると考えられる例がいくつかある(56)。一方、エチレンの場合には α 位の水素は存在しないが、この場合においても π 重結合炭素に結合する水素はパラジウムにより容易に切断されることが報告されている。すなわち、Yateらは、多孔性シリカに担持させたパラジウムについて、エチレンの吸着状態を赤外スペクトルにより観察して、 π 重結合性の吸着($\text{Pd}-\text{HC}=\text{CH}-\text{Pd}$ あるいは $\text{Pd}-\text{HC}=\text{CH}_2$)に帰せられる 3030 cm^{-1} の吸収と飽和($-\text{H}$ 結合)に帰せられる 2970 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} の弱い吸収を認めている(75)。また、Stephensはパラジウム蒸着膜に 0°C でエチレンを接触させるとエタンが生成することをマススペクトル分析より確かめている(75)。その他に数%のブタンも生成する。エタンの全生成量は吸着エチレンとほぼ等しいことから



の反応がおこなわれているとした。Taylorらも、同様に、アルミナに担持させたパラジウムにより $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の反応温度でエチレンおよびプロピレンの自己水添反応がおこなうことを認めている(64)。

一方、酢酸の吸着の場合には、酢酸は、酸素が共存しなければパラジウム上に吸着しない。またこの場合、パラジウムに酢酸カリウムが添加されていると、酢酸は、酢酸カリウムに可逆的に吸着することを前節で報告した。

本節では、酢酸カリウムを添加した触媒としない触媒について、酢酸の共存下で(6-1)式の反応をおこない、エタンの生成量を比較することにより、パラジウム上へのエチレンと酢酸の吸着における酢酸カリウムの作用について考察する。

6.4.2 実験

6.4.2.1 触媒

通常の方法により酢酸カリウムを添加した触媒および未添加の触媒を調製した(2.2)。

6.4.2.2 反応装置および反応方法

反応装置は2.2.4で述べたと同様のものを用いた。但し酢酸ガスは、エチレンを酢酸液中に室温でバブリングさせることにより、反応管に導入した。エタン、ブテンおよび炭酸ガスの分析はガスクロマトグラフィーにより分析した(表3-4)。

6.4.3 結果

酢酸カリウム未添加パラジウム触媒($\text{Pd } 5.0 \text{ wt } \% - \text{Al}_2\text{O}_3$)を反応管に充填し、 150°C において窒素を95分間流通させ、触媒中の水分を除去した後、同温度でエチレンを 0.77 l/hr の流速で触媒上に接触させ、その生成物を調べた。結果を表6-4に示す。

表 6-4 パラジウムによるエチレンの反応生成物

反応時間(分)	反応生成物 (mmol/hr)			
	エタン	トランスブテン-2	シスブテン-2	ブテン-1
1 ~ 9.5	0.42	0.0024	0.0016	trace
11 ~ 18.5	0.16	0.00097	0.0010	trace
27 ~ 40	0.096	0.00034	0.00034	—
50 ~ 58	0.067	trace	trace	—
77 ~ 85	0.052	—	—	—
132 ~ 135	0.041	—	—	—
207 ~ 210	0.028	—	—	—
600 ~ 603	0.019	—	—	—

また、処理後の触媒のX線回折を調べたところ、パラジウム(111)面の回折角は、反応前には 40.2° であったのにたいし、 39.0° に変化していた。このことは、パラジウムに水素が吸蔵されていることを示すものである(90)。

つぎに、酢酸カリウム添加触媒($\text{Pd} 1.0\text{wt}\% - \text{KOAc} 3\text{wt}\% - \text{Al}_2\text{O}_3$)と未添加触媒($\text{Pd} 1.0\text{wt}\% - \text{Al}_2\text{O}_3$)についてエチレンからエタンの生成における酢酸共存の影響を 190°C の温度で調べた。結果を図6-19に示す。但し、この場合、触媒は、反応をおこなう前に先じめ酢酸 8.35% 含む窒素ガスで30分間処理した。

図6-19より明らかなように、酢酸が共存しなければ、酢酸カリウム添加の有無によりエタンの生成量は変わらないが、酢酸が共存する場合には、酢酸カリウム未添加では酢酸不存在下の場合と同じ量のエタンが生成するのにたいして、酢酸カリウムが添加されていると、エタンの生成量は著しく小さくなる。酢酸によるエタン生成の抑制の度合は、~~酢酸の吸着量に比例するが~~

~~の大きさを示すものと考えられ、したがって上述の結果から、酢酸カリウムが存在しない場合には、酢酸は、パラジウム上への吸着は認められず、酢酸カリウムが添加されている場合には酢酸は酢酸カリウムに1対1の割合で吸着しているものと考えられ、(6.3.3) 酢酸カリウムに吸着した酢酸は、この形でパラジウムの吸着座を占有するものと推定される。~~

なお、本実験を通じ、酢酸とエチレンからVACは全く生成しなかつたことから、吸着した酢酸は酸素が存在しなければ、VACに変化しないことがわかる。

6.4.4 総括

本節では、パラジウム上へのエチレンと酢酸の競争的吸着における酢酸カリウムの作用を考察する目的で、酢酸カリウム添加パラジウムによるエチレンからエタンの生成における酢酸共存の影響について検討し、つぎのような結果を得た。

すなわち、エタンの生成は、酢酸カリウム未添加触媒では酢酸により抑制されないのにたいし、酢酸カリウム添加触媒では著しく抑制される。これより、酢酸カリウム未添加触媒では、酢酸はパラジウム上に吸着しないのにたいし、酢酸カリウム添加触媒上では、一旦、酢酸カリウムに吸着した形で、エチレンと競争的にパラジウムの座を占有するものと推定した。

一方、このようにして吸着したエチレンと酢酸からは、VACは全く生成しないことを確認した。

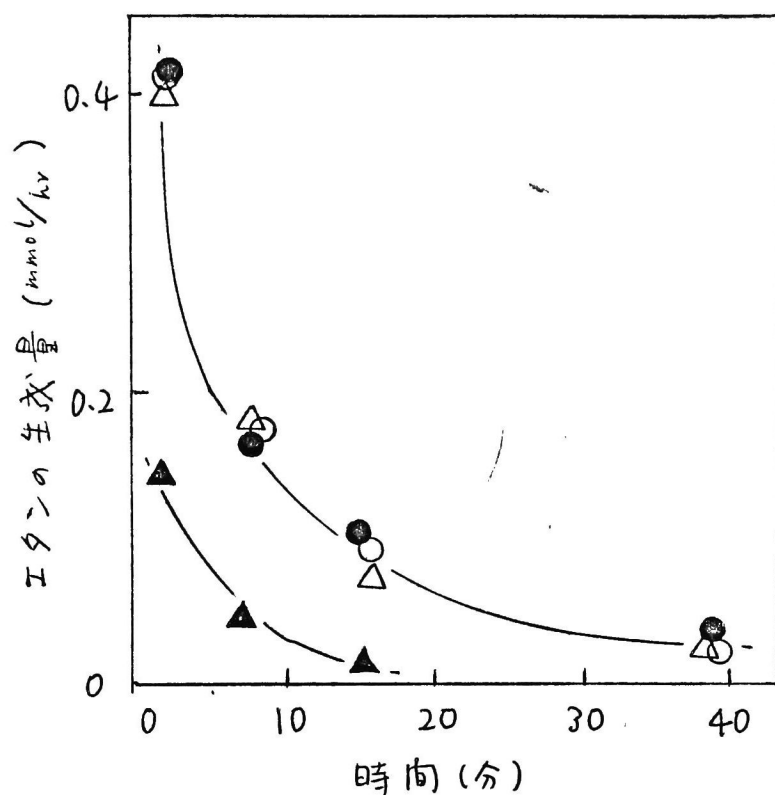


図 6-19 ハロジウムによるエチレンからエタンの生成における
酢酸共存の影響

触媒 ; $\text{Pd } 1.0 \text{ wt\%} - (\text{KOAc } 3 \text{ wt\%}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ (ネット+ 300°C 焼成)

反応条件 ; 反応温度 ; 190°C

○● ; C_2H_4 ; 0.975 NL/hr

△▲ ; C_2H_4 ; 0.970 NL/hr

AcOH ; 0.023 NL/hr ($\text{AcOH } 2.35 \text{ vol\%}$)

(●, ▲ ; 酢酸カリウム添加触媒)

6.4.4 総括

1) パラジウム触媒によるエチレンの不均化反応

Pd- Al_2O_3 触媒に、 $150 \sim 190^\circ\text{C}$ において、エチレンを接触・流通させることにより、エタンおよびエタンにたいし約1%のノルマルブテン類が生成する。この生成量は経時的に減衰し、約1時間後反応停止に至る。 190°C におけるエタンの全生成量は $0.131 \text{ mmol} / 0.1 \text{ g Pd}$ であり、これは本触媒の約60 μm 直径の均一に分布したパラジウム粒子表面のパラジウム原子にたいし約1/2のエタンの分子が生成することに対応し、これに対して、Stephensによるいわゆる化学吸着したエチレンが $\text{C}_2\text{H}_4\text{n}$ の形で表面に残留していることが示された。

2) パラジウム触媒によるエチレンの不均化反応における酢酸カリウム添加の影響

上記パラジウム触媒に酢酸カリウムを添加(3wt%)した場合、エチレンからエタンおよびノルマルブテン類の $150 \sim 190^\circ\text{C}$ における生成活性を著しく活性低下の割合は、酢酸カリウム未添加の場合と全く変らない。

3) パラジウム触媒によるエチレンの不均化反応における酢酸共存の影響

パラジウム触媒において、エチレン中に酢酸を共存(3%)させた場合、エチレンからのエタンおよびノルマルブテン類の 190°C における生成活性を著しく活性低下の割合は、酢酸不存下の場合と全く変らない。これにたいし、酢酸カリウム添加パラジウム触媒では、反応初期から、酢酸カリウム未添加の場合の約1/2にあたる顕著な反応抑制が認められ、約20分後反応停止に至る。この場合、エタンの全生成量は、酢酸カリウム未添加の場合の約1/2に相当する。

第7章 パラジウム触媒によるオレフィンの 気相接触オキシアセトキシ化の反応機構

7.1 緒論

金属パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応は、パラジウム塩を触媒とする均一系液相反応の場合とは反応経路と反応機構が全く異なり、第3章に明らかにしたように、オレフィンの種類による反応生成物の組成分布の差が著しい。本反応は、気相反応成分の吸着を前提とする気・固接触反応であって、その故に、エチレンの場合には酢酸ビニル(VAc)を生成するが、プロピレンおよびブテンの場合にはアリルおよびメタリルアセテートを選択的に生成するこれが特徴的であるといえる。

本反応機構に図1-2は、液相法の場合に比べて、研究が少なく、なおかに切れたところでは Samanos らの報告があるが、機構的論議が部分的である。

本章においては、第3章から第6章での実験結果を統合し、気・固接触反応としての本反応の機構に図1-3、吸着の機構を基本とする表面反応速度論について、首尾一貫した統一的理解を求めたところを述べるものである。

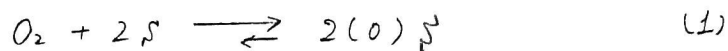
すなわち、まず第4章に明らかにした触媒の定常活性状態と、これを左右する反応条件諸因子の検討によって、この気・固接触反応に固有の定常反応条件範囲において第5章の詳細な速度論的データを解析するに当たり、第6章にまとめた反応成分すなわち酢酸、酸系およびオレフィンのパラジウム触媒上への吸着ならびにその吸着体の反応挙動に図1-4測定結果に基づき、本接触反応に含まれている表面反応ならびにその律速段階を明らかにし、本触媒の定常活性状態(固有活性)に対応する総括反応機構を結論した。その結果、とくに本反応の工業化において重要なアルカリ酢酸塩共存の効果とその作用機構についてはいま説明するこゝからできたのである。

なお、本反応機構との関連において、實際上重要な触媒の安定性について総合的に考察した結果について述べる。

7.2 オレフィンのオキシアセトキシ化反応における パラジウム触媒上への吸着酸系の役割

本反応に用いたアルミナ担持パラジウム触媒を予め、希塩水素により 200°C で処理するこゝによって得られる還元金属表面

への酸素の吸着は、6.2に明らかにしたように、低温、低酸素分圧でも非常に速やかに起こる解離性の不可逆吸着を主とし、これに続いて酸素分圧を高めるに従い、緩慢な速度で進行する可逆的な解離性吸着が加わる。この可逆的吸着の量は、前者の不可逆的吸着量の約10分の1程度である。不可逆的吸着酸素の本反応温度範囲100~200°C (150°C) における飽和吸着量は、触媒上のパラジウム粒子表面の推定値に等しいと、半球部分の表面パラジウム原子にたいする吸着酸素の原子比は1:1の均一分布に相当する値が得られる。すなわち、パラジウム金属表面のパラジウム原子1個相当の酸素吸着量を θ で表わすと不可逆吸着は、気相の吸着分子と触媒表面上の吸着酸素との解離型 Langmuir 吸着等温式により近似される次の反応式で示すことができる。



実際のオレフィンのオキシアセトキシ化の定常反応状態においては、触媒上の吸着酸素は、定常的に酸化反応にわたって消費され、速やかに元の還元金属表面に相当する吸着量を再生している。この定常反応状態の条件では、Hougen-Watsonの機構において仮定された(98)、また、銅、銀触媒によるオレフィンの酸化の場合に確認されたように(99)、酸素をふくむ反応成分のすべてに Langmuir 吸着等温式が適用できると考えられる。このことは、気相接触酸化流通反応の定常反応状態における酸素の反応次数の酸素分圧依存性から、酸化触媒表面の接触反応条件を酸化性(反応次数 ~ 0)および還元性(反応次数 $1 \sim 0$)の2種に、速度論的に分類すること(99)が反応機構に有意義であることを示すものである。

本反応の定常反応条件範囲では、4.4および5.4に後述したように、酸素反応次数 ~ 0 で、酸化性接触条件が支配的であり、すなわち、解離吸着した酸素は、速度論的に Arrhenius 中肉伴として、出発源の気相酸素と動的(steadily)な吸着平衡関係を保ちつゝ、定常的に表面反応をおこなっている。したがって、この吸着酸素は、上記の(1)式で表わされた速やかな不可逆的吸着の部分であり、遅い吸着分は表面反応に固着する余地はないと考えられる。

このような表面吸着酸素がオレフィン単独に表面酸化をおこなう場合、50°C以上で容易に完全酸化(炭酸ガス発生)が進行する(46), (53), (ant 50)のエチレン酸化の実験に示されたように、比較的低分圧(30% 以下)で反応抑制現象が認められ、接触条件では容易に還元性となり、酸素分圧3~30%に至るまで、

完全酸化にたいする反応次数が1となる。このことは、例(40), (41) がアルミナ付パラジウム触媒によるオレフィンと酢酸の混合ガスの常在酸化において、炭酸ガス生成速度に關する酸素の反応次数が、酸素分圧2~30%の範囲で1であることと認められた結果と全く対応するものである。ただし、このとき、VAc生成速度に關する酸素の反応次数は前記の通りであることに注意を要する。

一方、酢酸単独のパラジウム触媒による酸化は、6.3.3., 6.3.4 に示したように、酸素過剰の条件で150°Cでもほとんどおこらない。しかし、触媒にアルカリ金属酢酸塩を添加すると110°Cから完全酸化(燃焼)がおこり始め、140°C以上で顕著となる。

しかし、アルカリ酢酸塩(KOAc)添加の本触媒(Pd 1.0 wt% - KOAc 3 wt% - Al_2O_3 系)によるエチレンのオキシアセトキシ化反応において、副生する炭酸ガスについて、重水素酢酸(CD_3COOH)を用いて酢酸の燃焼を検討した結果、170°Cでの完全酸化率25%の中酢酸の燃焼完全酸化による分は全体の9%にすぎず、また、この燃焼酢酸の未化酢酸(52%)にたいする割合は2.3%であった。なお、本反応条件では、VAcとアセトキシ化の2段階の速度は無視できることが確かめられている。したがって、本反応において、上記の吸着酸素による炭酸ガスの生成は、オレフィンの完全酸化によるもので、この酸化反応は、酢酸の酸化とも、オキシアセトキシ化反応自体とも速度論的に独立に並行的に進行することが結論される。

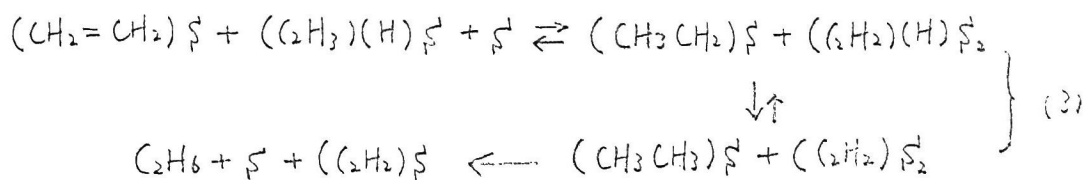
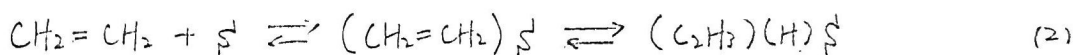
また、酢酸の完全酸化が、パラジウム触媒にたいして、アルカリ酢酸塩の添加によってはいくらか促進され、しかもオレフィンが共存すると、オキシアセトキシ化反応の生成によって著しく抑制される事実は、吸着酸素の反応運動にたいして酢酸とアルカリ酢酸塩とが重要な関連をもち、同時に、オキシアセトキシ化反応の素反応とも反応機構上、密接な関係があることを示唆するものである。

7.3 パラジウム上のオレフィンの吸着ならびに 反応運動とアセトキシ化反応との関連性

還元パラジウム触媒表面へのオレフィンの吸着は、Stephens (55) の-28~0°におけるパラジウム蒸着膜での $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mmHgでの測定により、低分圧で遅やかにおこるが、吸着体は脱着し難く容易に吸着分子間水素伝達すなわち不均化をおこし、エチレンおよび少量のプロピレンを脱着するとともに、表面吸着相に脱水素ならびに重合による $(C_2H_2)_x$ 相当の多量吸着体を蓄積し、飽和

に達する。この見かけ上の吸着飽和値をエチレン分子の単位で表わし、110gシリム表面の酸素吸着量 α 単位(110gシリム原子に相当)と比較すると、ほぼ1=2となることが確かめられている。

著者は6.4に開示したように、流通法によりアルミナ担持110gシリムとエチレンの反応を150°Cにて測定し、反応初期に遅やかにエタンおよび微量のブテンの生成を認めただが、この反応は経時的に減衰し、上記と同様に、見かけ上の吸着飽和あるいは反応停止に至ることを確かめた。このエタンの生成を主とする不均化反応は、当然エチレンの吸着と二重結合炭素上酸素の結合水素の活性化とを前提とする吸着種 π -分子的反応を基本とするものであろう。この最も単純な吸着反応式は次のように表わされる。



ブタン、ブテンその他の重合体を生成するような場合には水素伝達完全解離性の水素の活性化をともなうことが考えられ、 $(\text{H})\text{S}$ あるいは PdH_n をX線回折的にも認められ(6.4.3)、また、ビニル基 $(\text{CH}_2=\text{CH}-)$ の赤外吸収スペクトルによる検知もなされている(75)。しかし、上記(3)式のようないかなる単純な π -分子間不均化反応は、70gシリムの場合でも20~200°Cで主として70gシリムを生成する同様な不均化がおこることを(54)から、二分子に必要なる $(\text{C}-\text{H})$ 結合の活性化は(2)式のようないかなる非解離性の吸着形式による分子内活性化したと考えられる。この形式は70gシリム、ブテンなどの場合に主となる二重結合にたいしては結合水素の活性化についても適用される。この結論は、5.3~5.4に述べたオレフィンのオキシアセトキシ化反応におけるオレフィンの反応不敏が1次であることによっても支持される。

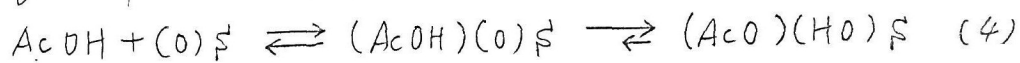
なお、110gシリム触媒によるオレフィン吸着における結合水素の活性化機構にたいして重要な手掛りを与える事象として6.4に述べた通り、エチレンの不均化によるエタンの生成が、酢酸単独の共存によってもまた、触媒にアルカリ酢酸塩を添加するだけで全く影響されないが、酢酸とアルカリ酢酸塩が共存するときはじめてエタンの生成が抑制されることが認められている。このことは、後述のように、酢酸とアルカリ酢酸塩とが複合体を形成していることが反応温度相当の蒸気圧をもち、金属

パラジウム表面上のオレフィン吸着座に移動到達し、しかも、エチレン結合水素の活性化吸着体 $(C_2H_5)(H)Pd$ の活性化水素部分と反応して水素伝達を抑制すると考えらる。

7.4 パラジウム触媒における酢酸の吸着と アセトキシ化反応の関連性

(i) パラジウム上の酢酸の、酸素に対する共吸着

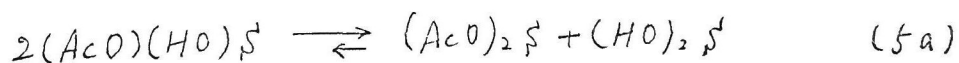
6.2.3 に明らかにしたように、酢酸は、還元パラジウム上には $100 \sim 200^\circ C$ の反応温度でも全く吸着せず、酸素の共存においてはいじめ吸着がおこり、かつ、このとき酢酸吸着量は、吸着酸素の量と、分子=原子比が $(0.2 \sim 0.4):1$ の共吸着であって、不可逆性の Langmuir 型非解離吸着等温式に適合する。この共吸着は、前述の酸素吸着の反応式表示を用いて、つぎの (4) 式のように表わすことができる。



オレフィンのオキシアセトキシ化反応において、酢酸の反応次数は、第5章に示したように、酢酸分圧にしたがい交通に $1 \sim 0$ になり、過剰分圧では抑制が生じて負の次数となる。すなわち、これらの定常反応状態が酢酸は、この定常状態においての吸着酸素 $(O)Pd$ と共吸着せしめて、非解離型 Langmuir 吸着平衡を保ちつゝ、反応してゐる。したがって、5.4 に述べたように、酢酸の吸着飽和に相当する反応次数 0 の v_{Ac} 生成速度最大値を与える酢酸分圧は、上記の共吸着の関係にしたがって、その場合の酸素分圧と $(0.5 \sim 0.4):1$ の比例関係にあることが示される。なお、酢酸分圧をこれ以上に高めると反応抑制が著しくなるのは、明らかに (4) 式の共吸着機構にしたがい、吸着酸素 $(O)Pd$ の活性度 (activity) が低下し、表面酸化活性が抑制されるためと解釈される。

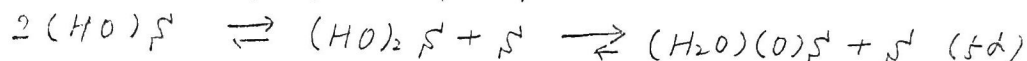
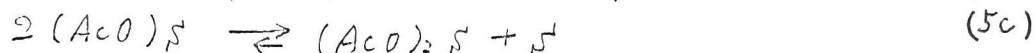
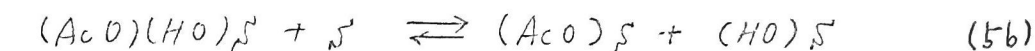
(ii) 酢酸パラジウムの生成

さらに、酢酸と酸素の共存において、パラジウム金属表面上 $100^\circ C$ 以上で酢酸パラジウムが徐々に生成するが、その生成機構は (4) 式の共吸着付にもとづいて、最も単純には、2式の表面二分子反応が考えらる ($(AcO)_2Pd$ と $(AcO)_2Pd$ と等価であると考えられる)。



(しかし、これより円滑に進行する機構として次の表面連鎖反応

形式が最も確からしいと考へる。



この後の反応機構の律速段階は(5c)および(5d)の二分子的表面反応段階である。

(iii) アルカリ金属酢酸塩担持触媒にたいする酢酸の吸着

6.3 に明らかにしたように、酢酸カリウムを触媒と同一アルミ担持に担持したものの酢酸の吸着の測定は、同量の酢酸カリウムを添加したパウジウム触媒と全く同じ効果を与え、かつ、酢酸の吸着は、主として分散した酢酸カリウムと 1:1 モルの酢酸錯合体の形式による可逆的な非解離型 Langmuir 等温式にしたがうことが確かめられた。この固相酢酸カリウムによる酢酸の吸着機構について、本反応との関連で重要なことは、酢酸カリウムの担持量が触媒担持の表面積にたいして一定量までは、飽和吸着量は担持量に比例するが、それ以上の担持量では、吸着量は増えなくなる、すなわち、アルミ担持表面に均一によく分散した酢酸カリウムは、金属パウジウムの吸着相とは別個の固相を形成し、その固相の均一な表面(約2分子厚と推定される)にだけ比例した吸着を式(1)にしたがった分子化合物形式によって示すということである。



(iv) パウジウム上での酢酸の燃焼

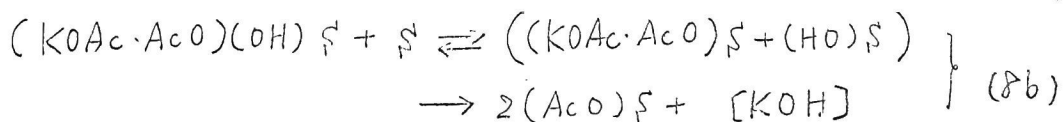
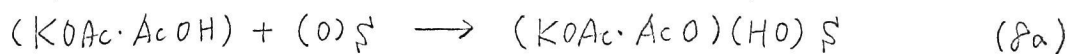
上述の酢酸と酢酸の共存下において、パウジウム表面上に生成した酢酸パウジウムは酸化にたいして安定であり、この条件で温度を 160°C に高めると、酢酸の燃焼はほとんどおこらない。しかるに、このパウジウム触媒に酢酸カリウムが添加されると、酢酸の燃焼が著しく促進され、たとえは 110°C でも燃焼が進行する。しかも、この場合、さらに温度を 130°C に上げると燃焼の進行が顕著になるとともに、酢酸パウジウム自体は、生成を認めなくなるに至る。このことは、酢酸の酸化燃焼は、燃焼その自身による(O)Sその他の表面酸化吸着体の還元(吸着剤Sの再生)をともなうことにより、(5)式の酢酸パウジウム(AcO)₂Sの生成は逆行するが、(AcO)Sの生成は促進され、式(6)のように、連鎖的に速やかに完全燃焼に至る。



7.5 パラジウム触媒上に添加された アルカリ金属酢酸塩の助触媒作用

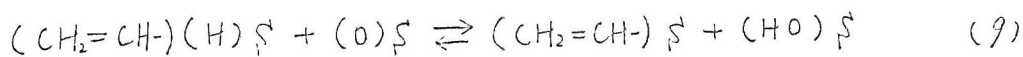
第5章に述べたとおり、アルミナ担持パラジウム触媒に酢酸カリウムを添加することにより、エチレンのオキシアセトキシ化反応、あるいはVAc生成速度は著しく促進されるが、この促進効果は、酢酸カリウムの添加量が触媒および担持によって定まる限度までは、この添加濃度と比例して増大する。しかも、この促進効果の限界濃度に関する検討結果は、5.4にまとめたとように、上述(2.4-iii)の担持酢酸カリウムによる酢酸の吸着実験により示されたところと対応して、触媒担持表面上に、金属パラジウム成分とは別個に分布する酢酸カリウム固相が、パラジウム金属表面の吸着座(活性な吸着相)と違い、異相界面として接触の**確率**あるいは酢酸・酢酸カリウム錯体としての蒸気圧に比例した異相界面における拡散の速度の問題としてはいめ理解されるものである。酢酸カリウム上の酢酸の吸着量とオキシアセトキシ化反応(VAc生成)速度との一義的な比例関係(図5.3)は、このような結論にもとづいてはいめ合理的な解釈が可能となる。

すなわち、アルカリ酢酸塩は、酢酸吸着量に比例した界面上の $(KOAc \cdot AcOH)$ 錯体としての蒸気圧をもつて、反応のように、酢酸の吸着座に拡散・到達して反応し、 $(HO)_5$, KOH などを不局定中向付とする連鎖的サイクル反応形式により、アセトキシ化活性中向付としての $(AcO)_5$ の生成を促す。

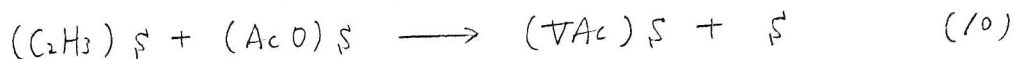


この $(AcO)_5$ は、先述の通り、酢酸の燃焼(7式)の中向付として共通であり、したがって酢酸カリウムの存在により同様に燃焼が促進されることが理解できる。

なお、オキシアセトキシ化反応としては、オレフィン成分の活性化機構が**認識**されているが、これは、(2式)にもとづいてエチレンの吸着付の活性水素が、吸着酸素 $(O)_5$ によって酸化される段階をもつとも合理的である。



この場合も、生成する $(HO)S$ についてアルカリ酢酸塩は(8b)式に1つかい、これを速やかに消費し、(9)式の右辺への進行を促し、 VAc 生成反応を促進する。

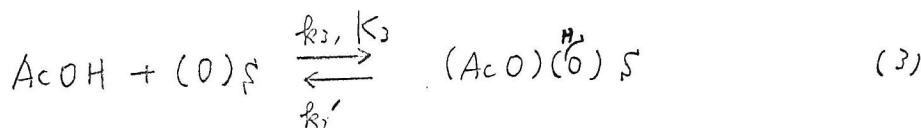
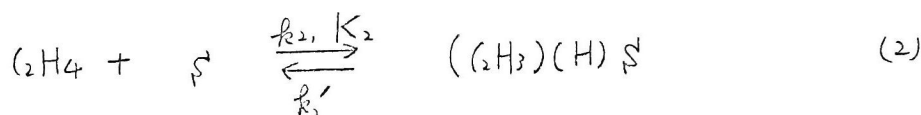
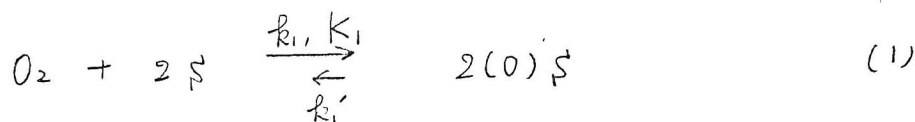


7.6 本接触反応に含まれる表面素反応

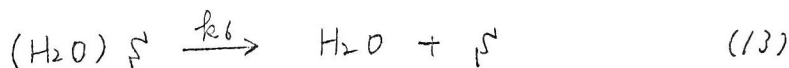
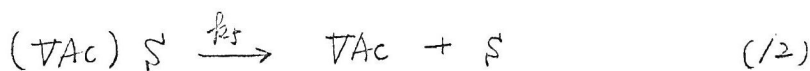
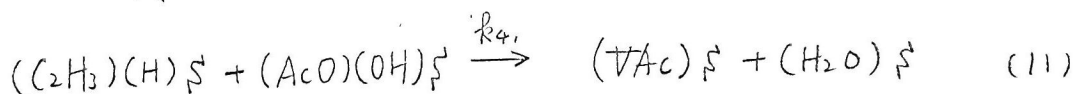
さらに律速段階の絶端的検討

— パラジウム触媒によるオレフィンのオキシアセトキシ化の
絶対反応機構

7.5 において、アルカリ金属酢酸塩の助触媒作用について論じたが、本反応は、助触媒がなくても進行する(5.3.1)から、本反応の絶対反応速度式を7.2~7.4に1つかって考察するとつぎのようになる。



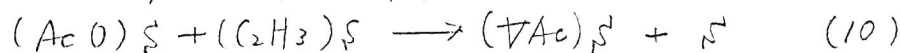
(1)と(3)より、



本接触反応においては、生成物である水および VAc の反応抑制は認められないうえ、これらの成分のパラジウム上への吸着は極めて弱いものと推定され、1つかって、(12)、(13)式の

妥当性が示される。

助触媒作用については前節に述べたように、連鎖反応のサイクルを12促進する機構が明かになった。この場合には



以上、触媒表面の定常状態において、反応成分のすべてに Langmuir 吸着式が適用できるとし、また、(3)式より酸素はパラシラム上に不可逆的に吸着をするところから、

$(AcO)(OH)_S$ は $K_3 p_{AcOH} (O)_S$ に近似できるという前提の下に、直接触媒反応の総括反応速度式を誘導して、式を得た。

$$Y_{VAc} = \frac{r_4 K_1 K_2^{\frac{1}{2}} K_3 p_{C_2H_4} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} p_{AcOH}}{(1 + K_1 p_{C_2H_4} + K_2^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} + K_3 p_{AcOH})^2} \quad (14)$$

5.3.1 において実験的に得られた総括反応速度式は

$$Y_{VAc} = \frac{12194 p_{C_2H_4} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} p_{AcOH}}{(1 + 0.93 p_{C_2H_4} + 2.51 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} + 11.9 p_{AcOH})^2}$$

であり、(14)式とよく一致する。

7.7. 本持触反応の触媒の安定性に関する考察

固体触媒を用いる触媒反応において、触媒活性が安定状態にあることは、触媒反応の機構を論じる上にも、工業的操作をおこなう場合においても不可欠な要件である。

本研究において、パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応における触媒の安定性について検討した結果、触媒の活性低下は次のような原因によりおこることが明らかとなった。

- (1) アルミナ担持触媒において酢酸アルミニウムの生成による触媒の骨格構造の変化(第2章)；
- (2) 助触媒の触媒表面からの離散(38)
- (3) 生成不飽和アルデヒドの樹脂化による触媒表面の被覆(第4章)
- (4) パラジウムの凝集(第4章)

(1) について著者らは、本反応の触媒用担体としてアルミナを用いた場合、反応中にアルミナは一部酢酸アルミニウムに変質し、このため触媒の骨格構造が変化し、表面積が減少して活性の低下がおこることを明らかにした(第2章)。しかしながら、アルミナを焼成処理して用いると酢酸アルミニウムは生成し難くなり、 1070°C 以上に焼成した場合には、酢酸アルミニウムの生成は無視し得るほどに小さくなる(第2章、図2-4)。このようにして著者らは、アルミナ担体を用いた触媒により実際に工業化をおこない、その結果、触媒活性は長時間、安定に維持されることを確かめた。

(2) について、アルカリ金属酢酸塩ならびに亜鉛およびカドミニウムらの酢酸塩が酢酸と複合体を形成することは、7.5(1)で既に述べた通りであり、たとえば、酢酸カリウム(M.P. 290°C)の場合、酢酸と反応して $\text{KH}(\text{OAc})_2$ (m.p. 148°C) となる。このため、本反応においても、酢酸分圧が高い場合あるいは反応温度が高い場合に酢酸カリウムは蒸気状となり、一部触媒表面から離散する。したがって、Bayer-Hoechst社のパイロットプラントの報告では、反応中酢酸カリウムが離散した量だけを反応ガスとともに連続的に反応管に導入している(34)。アルカリ金属酢酸塩を蒸気状にフィードすることはプロセス的にも難しく、これに関する特許もでている(38)。これにたいして本研究において用いた触媒のように固有活性の高い触媒では温和な条件で反応させることができるので酢酸カリウムの離散による活性の低下は問題とならない。

以上のようにより高活性かつ反応中骨格構造の変化しない安定な触媒を用いることにより、本接触反応において、各種オレフィンに関し、正当な活性を定常的に維持する必要な反応条件を探索した結果、プロピレンならびにブテン類の反応ではオレフィン低分圧下において、またエチレンの反応では、酢酸および(または)酸素低分圧下、高反応温度の条件において定常活性が得られることが明らかとなった(第4章)。さらに後者の場合には、触媒上へのアルカリ金属酢酸塩の添加量が大の場合においても同様の効果が得られることがわかった。

定常活性を維持する反応条件がプロピレンおよびブテン類の反応とエチレンの反応とで異なることから明らかなように、活性低下の原因も両者において異なる。

すなわち、著者らは、プロピレンならびにブテン類の反応において活性低下の著しい触媒の表面上に樹脂化合物が多量付着していることを認め、さらに樹脂化合物の赤外吸収スペクトルによる測定から樹脂化合物はオレフィンの酸化により微量生成した不飽和アルデヒドが重合したものであることを明らかにし、結果としてプロピレンならびにブテン類の反応における活性低下の原因は、生成不飽和アルデヒドの重合による樹脂化合物の触媒表面の被覆であると推定した(4.3.2)。実際、パラジウムによるオレフィンのオキシアセトキシ化反応において不飽和アルデヒドを添加すると著しい活性低下がおこる(図4-10)。また、パラジウムによるオレフィンの酸化により不飽和アルデヒドが微量生成することは知られており(7,4)、さらに、酸素にたいするオレフィンの割合が大さい場合に燃焼中間体とは異なる安定な含酸素中間体の生成割合が増大することが、銀触媒によるオレフィンのエポキシ化合成反応(73)ならびに酸素処理したコバルト触媒上でのエチレンの吸着実験(74)で示されており、本反応においてオレフィン高分圧下の条件で活性低下がおこることと対応している。著者は、さらに、プロピレンならびにブテン類の反応における活性低下が反応系に水を添加することにより抑制されることを確かめ、酸化銅触媒によるプロピレンからのアクロレインの合成反応の場合と同様、水が生成アルデヒドの脱着促進の作用をしていることによるものと考えられる(88)。

プロピレンならびにブテン類の反応においては、高オレフィン分圧下で活性低下がおこるのに対し、エチレンの反応では、4.3.1)に示したように、触媒活性は酢酸、酸素高分圧、低反応温度の条件で経時的に低下する。短時間の反応の場合には、酢酸または酸素の分圧を低くするか、反応温度を高くすることにより触媒活性は回復するが、長時間反応させた場合には、活性は不可逆的に低下する。この場合、反応後の触媒表面にはパラジウムが著しく凝集している(図4-3)。

また、酢酸と酸素の混合ガスで処理(酢酸パラジウムの生成条件)に触媒でも、同様にパラジウムが顕著に凝集することが確かめられた(11)。

一方、エチレンの反応において、活性低下がおこる条件では、生成物中に1部アセトアルデヒドが認められた(3.3.1)。アセトアルデヒドはパラジウム塩を触媒とした場合、次のような反応において生成することが知られている。

1) エチレンと水との反応 (86)

2) VAc の加水分解 (66)

3) VAc と酢酸との反応 (96)(97)。(96)(97)

これにたいして金属パラジウムの場合には、いずれの反応もおこらない (41)(43)(11)。したがって金属パラジウムによるエチレンのオキシアセトキシ化反応において、活性低下のおこる条件(アセトアルデヒドの生成する条件)では、触媒表面上に1部酢酸パラジウムが生成していることが示唆される。実際、著者はパラジウム黒を低温において、エチレンにたいする酢酸および酸素の割合の高いガス条件で処理する^{エチ}酢酸パラジウムが1部生成することとを線回折的に確かめた(11)(12)。酢酸パラジウムの生成はまたアルカリ金属酢酸塩の存在により抑制されるが(6.3.3.2)、事実、アルカリ金属酢酸塩の添加量を大にすることにより活性の低下は小さくなる、た(4.3.1.3)。

以上の結果を総合的に考察すると、エチレンのオキシアセトキシ化反応における触媒活性の低下は、酢酸パラジウムの生成に伴うパラジウムの凝集に起因し、したがって、定常活性は、酢酸パラジウムが生成しないような反応条件、すなわち酢酸、酸素低分圧、高反応温度の条件下において得られるものと結論される。

オレフィンのアセトキシ化反応において、プロピレンおよびブテンの反応ではエチレンの場合と異なり、前述の反応条件下においてもパラジウムの凝集は認められなかつた(4.3.2)。これは、(7.3)で述べたように、プロピレンおよびブテンのパラジウムにたいする吸着力がエチレンの場合よりも強く、したがってオレフィンの割合が小さくても、触媒表面が還元雰囲気には保たれるためと考えられる。

第8章 総括

本研究は、パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応に関し、とくに反応機構を中心に検討したものである。

まず、第1章では、エチレンから酢酸セニルの製造の歴史について述べ、本合成法が酢酸セニル製造において最も有利なプロセスであることを指摘した。

第2章では、本研究に用いた触媒の構造と性能について述べ、塩基性硫酸アルミニウムソルからつくられた球状アルミナを 1070°C に焼成したものを担体として用いることにより、高活性かつ安定な触媒が得られることを示した。また、本触媒が高活性を示す最大の要因が、担体の構造の均一性にあることを指摘した。実際、本触媒を用いて、気相法エチレンから酢酸セニル製造の工業化が世界ではじめて達成された。

第3章では、パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化の反応生成物として、エチレンから酢酸セニルが、また、プロピレンからビニルブテン類からアリルアセート類が選択的に生成すること、さらに、1,2,3,4-ジメチルブテンの3異性体については同一生成物が得られることを確かめた。その結果として、金属パラジウムによる本反応においては、オレフィンのメ位の炭素に結合する水素の解離が優先するという新しい事実を見出した。また、蓄積が見出したイソブテンからの2-メチレン-1,4-ジアセトキシブテン-2は、新規なポリマーあるいはフインケミカルスの原料として広い用途をもつものがあり、この化合物は、従来の方法では容易に合成されなかったが、本法によって初めて工業的に製造し得る見通しが得られた。

第4章では、各オレフィンの反応における触媒の安定性について検討した。これより、定常反応状態は、エチレンの反応ではエチン過剰、酢酸、酸素の絶対分圧が小さかつ高反応温度の条件下において、また、プロピレンおよびブテンの反応ではエチレンの反応の場合とは対照的に、オレフィン低分圧の条件下において得られることが明らかとなった。これより、工業化条件として、エチレンの反応の場合、全圧 $3\sim 5\text{ atm}$ 、エチレン過剰、酢酸 0.20 atm 、酸素 $0.10\sim 0.20\text{ atm}$ 、 160°C の条件を、プロピレンの反応の場合には、全圧、酢酸 $10\sim 25\%$ 、酸素 $10\sim 15\%$ 、プロピレン 16% 以下の条件を選定した。本章では、また、活性劣化の原因についても考察し、エチレンの反応においては、パラジウムの凝集、プロピレンおよびブテンの場合には、生成不飽和アルシートの触媒表面への重合によることを確かめた。

第5章では、助触媒としてのアルカリ金属酢酸塩との関連において、本反応の速度論的検討をおこなない。その結果として、アルカリ金属酢酸塩(酢酸カリウム)の促進効果は、パラジウム結晶粒子と酢酸カリウム固体との接触ということに関係して解釈されることを示した。また、各反応成分の反応次数の分子依存性についても検討し、とくに、酢酸の反応次数が0次を示すこと、酢酸の分子は、共存する酸素の分子に比例し、かつ、酸素分子にたいする酢酸分子の割合は、酸素1原子にたいし酢酸1分子に相当するという、酢酸の吸着に関連する重要な事実を認めた。

第6章では、パラジウム上への各反応成分の吸着特性と反応挙動について検討し、第5章で述べた速度論的実験結果との相関を明らかにした。

また、第2節において、酢酸は、還元金属パラジウム上には吸着せず、吸着酸素量に依った、不可逆性の、かつ非解離型のLangmuir吸着式に従う吸着をおこなうことを明らかにした。

第3節では、酢酸が、酢酸カリウム上に分子状、可逆的かつ酢酸カリウムにたいし量論的に吸着する(酢酸カリウムが担体上に約2分子層で被覆するまで)ことを確かめた。また、このようにして生成した酢酸と酢酸カリウムとの複合体は、パラジウム吸着相に作用しないことを確認した。

第4節では、パラジウムによるエチレンの不飽和化反応における酢酸の共存の影響について検討し、この場合、生成するエタンは、酢酸カリウムの存在によつてはいじめ抑制されることから、この反応においても、酢酸と酢酸カリウムとの複合体が、エタンの生成の抑制に重要な作用をおよぼしているものと推定した。

第7章では、前章までの結果を総括して、パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応機構について考察した。すなわち、本反応は、パラジウムにより6位の炭素に結合する水を活性化させたオレフィン($(C_2H_5)(H)Pd$)と、吸着酸素に共吸着した酢酸($(AcO)(OH)Pd$)との結合により、アセテート生成物が生成して進行するという機構を提出した。

本反応の機構においては、とくに触媒に添加したアルカリ金属酢酸塩の作用に注目し、アルカリ金属酢酸塩と酢酸との複合体を考慮し、この複合体が反応ガス中に微量添加されることにより、反応が促進されることから、アルカリ金属酢酸塩が添加される場合には、連鎖機構により反応が進行するものと考察した。

本章では、さらに、触媒の安定性を本反応の機構との関連において論じ、エチレンの反応における活性の劣化が、酢酸パラ

シリムの生成に伴う、触媒表面上におけるパラシリムの凝集
によるものであることを結論した。

文 献

{1} 著者の発表分

1.1 エチレンのオキシアセトキシ化反応

1.1.1 触媒

- 1) 日特公, 昭44-9460
- 2) 日特公, 昭45-41302
- 3) 日特公, 昭47-24873
- 4) 触媒, 投稿中

1.1.2 反応操作

- 5) 日特公, 昭45-9166.
- 6) 日特公, 昭46-13011.
- 7) 日特公, 昭45-17416.
- 8) 日特公, 昭46-13367.
- 9) 日特公, 昭46-28523.

1.1.3 反応機構

- 10) S. Nakamura, and T. Yasui, J. Catal., 17, 366(1970).
- 11) S. Nakamura, and T. Yasui, J. Catal., 23, 315(1971).

1.2 プロピレンのオキシアセトキシ化反応

- 12) 日特公, 昭47-12336.

1.3 イソブテンのオキシアセトキシ化反応

- 13) S. Nakamura, and T. Yasui, Synthetic Commun., 1, 137(1971).
- 14) 日特公, 昭47-13645.
- 15) 日特公, 昭46-43207.
- 16) 日特公, 昭46-43209.
- 17) 日特公, 昭46-43210.
- 18) 日特公, 昭46-43211.

1.4 ケトンのオキシアセトキシ化反応

19) 日特公, 昭47-17289.

1.5 エチルベンゼンの酸化

20) S. Nakamura, M. Tamura, and T. Yasui, *Chemistry Letters*
1972, 531

[2] パラジウムを用いた合成反応

2.1. オレフィンのオキシアセトキシ化反応

2.1.1 触媒

- 21) Belg. P. 627,888. 日特公, 昭42-10809.
- 22) U. S. P. 3,190,912. 日特公, 昭43-19926.
- 23) Belg. P. 671,895. 日特公, 昭44-29046.
- 24) 日特公, 昭43-25484.
- 25) Neth. P. 6615,285.
- 26) Germ. P. 1,230,009.
- 27) Belg. P. 683,079. 日特公, 昭45-22124.
- 28) Belg. P. 667,004.
- 29) 日特公, 昭44-30728.
- 30) Belg. P. 699,551.
- 31) 日特公, 昭45-18446.
- 32) 日特公, 昭45-40523.
- 33) 高木千喜, 石油と石油化学, 13, 96. (1969).

2.1.2 触媒反応

- 34) W. Schwerdtel, *Chem. & Eng.*, 1559 (1968),
Chem. Ing. Tech., 40, 781 (1968).
- 35) 日特公, 昭42-13081.
- 36) 日特公, 昭45-17163.
- 37) U. S. P. 3,439,058.
- 38) B. P. 1,220,180.
- 39) B. P. 1,148,583.

2.1.3. 反応速度論および反応機構

- 40) 功刀泰碩, 藤元薫, 荒井弘道, 河野哲夫, 生天目昭夫,
工化, 71, 2007(1968).
- 41) 荒井弘道, 小島慎二, 藤元薫, 功刀泰碩
工化, 72, 1767(1969).
- 42) 藤元薫, 功刀泰碩, 工化, 72, 1760(1969).
- 43) T. Kunugi, H. Arai, and K. Fujimoto,
Bull. Japan. Petro. Inst., 12, 97(1970).
- 44) B. Samanos, P. Boutry, and R. Montarnal,
J. Catal., 23, 19(1971).

2.1.4. 総説

- 45) 安井昭夫, 石油学会誌, 12, 851(1969).

2.2. 芳香族のオキシアセトキシ化反応

- 45) H. Jürgen Arpe, and L. Härnig, Erdöl und Kohle,
23, 79(1970).

2.3. オレフィンの酸化反応

- 46) L. H. Rejerson, and L. E. Swearingen, J. Am. Chem. Soc.
50, 2872(1928).
- 47) C. Kemball, and W. R. Patterson, Proc. Roy. Soc.
270A, 219(1962).
- 48) W. R. Patterson, and C. Kemball, J. Catal., 2, 465(1963).
- 49) H. R. Gerberich, and W. K. Hall, Nature, 213, 1120(1967).
- 50) N. W. Cant, and W. K. Hall, Symposium of Catalytic
oxidation of Hydrocarbon, C43(1969), New York.
- 51) H. R. Gerberich, N. W. Cant, and W. K. Hall,
Symposium of Catalytic oxidation of Hydrocarbon,
C 28(1969), New York.
- 52) Y. Morooka, Y. Morikawa, and A. Ozaki, J. Catal., 5, 116(1966).
ibid, 7, 23(1967).

53) G. C. Bond, and P. B. Wells, "Advances in Catalysis"
Vol. 15, 91 (1964), Academic Press.

2.4. オレフィンの不均化ならびに異性化反応

54) G. F. Taylor, S. J. Thomson, and G. Webb,
J. Catal., 12, 150 (1968).

55) S. J. Stephens, J. Phys. Chem., 62, 714 (1958).

56) G. C. Bond, "Catalysis by Metals", P231 (1962).
Academic Press.

57) S. Cama. and V. Ragaini, J. Catal., 10, 230 (1968).

2.5. その他の反応

58) 功カ泰碩, 松浦剛, 河野哲夫, 工化, 71, 1517 (1968).

[3] パラジウム塩を用いた合成反応

3.1. 総説

59) C. W. Bird, Transition Metal Intermediates in
Organic Synthesis, (1966), Logos Press.

60) A. Aguiló, Advan. Organometal. Chem., 5, 321 (1967).

61) 辻二郎, 有機合成化学協会誌, 25, 984 (1967).

62) E. W. Stern, Catalysis Reviews, 1, 74 (1968).

3.2. オレフィンのアセトキシ化反応

63) I. I. Moiseev, M. N. Vargatic, Dokl. Akad. Nauk.
U. S. S. R., 133, 377 (1960).

64) E. W. Stern, M. L. Spector, Proc. Chem. Soc. 1961 370.

65) I. I. Moiseev, M. N. Vargafrik, Izv. Akad. Nauk,
SSSR, ser. Khim. 1965 759.

66) 田村益彦, 安井昭夫, 触媒, 7, 370 (1965), 工化 71, 1885,
1859 (1968), 72, 557, 561, 568 (1969).

67) D. R. Bryant, J. E. McKeon, P. S. Starchar,
2nd. Intern. Sym. Organometallic Chemistry 1965,
Madison, p. 94.

- 68) W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W. G. Young,
J. Am. Chem. Soc., 88, 2054 (1966).
- 69) E. W. Stern, Proc. Chem. Soc., 1963, 111 (1963).
- 70) H. Krehler, and W. Krönig, "7th World Petroleum
Congress" P. D. 18, P87 (1967).
- 71) B. P. 964, 001, 969, 162, 975, 683, 975, 709.
- 72) 日特公, 昭40-11367

[4] 吸 着

4.1. 吸着の測定方法

- 73) 林弘ドクター論文 (1972).
- 74) 乾知行, 新宮春男, 触媒, 14, 4 (1972).

4.2. パラジウム表面上におけるオレフィンの吸着

- 75) L. H. Little, N. Shepard, and D. J. C. Yates,
Proc. Roy. Soc., A259, 242 (1961).
- 76) S. J. Stephens, J. Phys. Chem., 62, 714 (1958).
- 77) S. J. Stephens, J. Phys. Chem., 63, 188 (1959).
- 78) N. K. Avery, J. Catal., 19, 15 (1970).
- 79) 諸岡良彦, 触媒, 11, 131 (1969).

4.3. 白金族金属表面上における酸素の吸着

- 80) M. A. H. Lanyon, and B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc.
A227, 387 (1955).
- 81) 藤元薫 et al, 触媒, 13, 140 (1971).
- 82) Giner, J. and Lange, E., Naturwissenschaften, 40,
506 (1953).
- 83) 小川岩雄ら, 応用物理, 22, 101 (1953).

4.4. 酢酸の吸着

- 84) P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering,
"Advances in Catalysis" Vol. 14, 69 (1963).

- 85) D.P. Macarus, and A. Lyman, *Ind. Eng. Chem. (Process Design and Develp.)* 5 397 (1966).
- [5] その他
- 86) Smidt, J., Hafner, W., Jira, R., et al., *Angew Chem.*, 71, 176 (1959).
- 87) 満谷昭夫, "触媒工学講座", 9巻, 29, 地人書館.
- 88) 新宮春男ら, 石油学会第6回研究発表会予稿集 (1964).
- 89) B.P. 980, 893.
- 90) Smith, D.P., "Hydrogen in Metals", Univ. of Chicago Press. (1948).
- 91) 日特公, 昭41-14981
- 92) T. A. Stephenson, S.M. Morehouse, A.R. Powell.
J. P. Heffer and G. Wilkinson, *J. Phys. Chem.*, 3, 3632 (1965).
- 93) 安井昭夫, *工化*, 72, 1615 (1969).
- 94) 小南直也, 田村亘弘, 大木棚雄,
日本化学会第27秋季年会講演要旨集, 特2 F 01 (1972).
- 95) Clement, W.H., and Selwitz, C.M., *Tetrahedron Let.*, 1081 (1962).
- 96) Schulz, R.G., and Rony, P.R., *J. Catal.*, 16, 133 (1970).
- 97) F.S. Stone, R. Rugham, R.L. Gale, *Z. Electrochem.*, 63, 129 (1959).
- 98) O.A. Hougen, K.M. Watson "Chemical Process Principle"
John Wiley & Sons, Inc. New York, 1950, P 982.
- 99) 新宮, 岡崎, 乾, 触媒, 6, 32 (1964).

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、終始懇切な御指導を賜わった京都大学工学部の新宮春男教授、また、研究途上において多くの有益な御助言を戴いた京都大学工学部の乾智行工学博士に衷に
より感謝いたします。

また、本研究をおこなうにあたり、終始御指導いただいた株式会社クラレ 安井昭夫工博士、有益な御助言いただいた田村益彦理学博士、共同研究をいただいた中島靖衛氏、中川順司氏、松本寛是氏、鞍馬一美氏、瀧上吉男氏、津村秀有紀氏、清水透氏お二人、実験に協力していただいた三宅桐氏に厚く御礼申し上げます。また、発表を許可いただいた会社当局に深く感謝いたします。

